

Школа Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 14.04.02 Ядерная физика и технологии  
 Отделение ядерно-топливного цикла

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
<b>«Разработка состава стеклоподобной матрицы для включения РАО от переработки уранового регенерата»</b>

УДК 621.039.7:661.87:666.1.03

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM71	Шикерун Кирилл Тимофеевич		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЯТЦ	Л.И. Дорофеева	к.ф.-м.н.		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН	Е.В. Латышева	к.фил.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент ОЯТЦ	Т.С. Гоголева	к.ф.-м.н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОЯТЦ	Л.И. Дорофеева	к.ф.-м.н.		

## Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<b>Профессиональные компетенции</b>	
P1	Применять глубокие, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания для теоретических и экспериментальных исследований в области технологий ядерно-топливного цикла, физики кинетических явлений, методов разделения жидких и газовых смесей, изотопных технологий и материалов в профессиональной деятельности.
P2	Ставить и решать инновационные инженерно-физические задачи, реализовывать проекты в области изотопных технологий и материалов, получения высокочистых веществ, переработки, утилизации и обезвреживания промышленных отходов.
P3	Создавать теоретические, физические и математические модели, описывающие явления и закономерности в области изотопных технологий и материалов, проводить исследования в области разделения молекулярных и изотопных смесей, получения высокочистых веществ.
P4	Разрабатывать новые алгоритмы и методы расчета каскадов для разделения молекулярных и изотопных смесей, эксплуатировать, проводить испытания, монтаж и настройку современных физических установок и устройств.
P5	Оценивать перспективы развития ядерной отрасли, анализировать радиационные риски и сценарии потенциально возможных аварий, разрабатывать меры по снижению рисков и обеспечению ядерной и радиационной безопасности руководствуясь законами и нормативными документами, составлять экспертное заключение.
P6	Разрабатывать и внедрять новые виды продукции и технологий, проектировать и организовывать инновационный бизнес, формировать эффективную стратегию и активную политику риск-менеджмента на предприятии, применять методы оценки качества и результативности труда персонала, применять знание основных положений патентного законодательства и авторского права Российской Федерации.
P7	Демонстрировать глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов инновационной профессиональной деятельности, использовать современные достижения и передовые технологии получения и применения изотопно-модифицированных материалов в профессиональной деятельности.
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P9	Активно владеть иностранным языком на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа **Инженерная школа ядерных технологий**  
 Направление подготовки **14.04.02 Ядерные физика и технологии**  
 Отделение **ядерно-топливного цикла**

УТВЕРЖДАЮ:  
Руководитель ООП

\_\_\_\_\_  
(Подпись)      (Дата)      (Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации
--------------------------

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
0AM71	Шикерун Кирилл Тимофеевич

Тема работы:

«Разработка состава стеклоподобной матрицы для включения радиоактивных отходов от переработки уранового регенерата»	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b>	Модельный раствор рафината от экстракционного аффинажа регенерированного урана (в смеси с раствором карбоната натрия от регенерации экстрагента)
---------------------------------	--

<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	Оптимизация существующей методики иммобилизации жидких радиоактивных отходов путем включения в боросиликатную матрицу: <ul style="list-style-type: none"> <li>· обзор и анализ литературных данных по существующим технологиям обращения с ЖРО</li> <li>· подбор состава матрицы для оптимального включения РАО</li> <li>· определение физико-химических свойств (вязкость, гидролитическая устойчивость и др.) боросиликатных матриц для иммобилизации содержащихся в рафинате радиоактивных элементов</li> <li>· рекомендации по технологии синтеза боросиликатных матриц, пригодных для иммобилизации радиоактивных элементов, содержащихся в рафинате от экстракционной переработки урана</li> </ul>
<b>Перечень графического материала</b>	Презентация
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Е.В. Латышева
«Социальная ответственность»	Т.С. Гоголева
Иностранный язык	
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>	
<b>Literature review/ литературный обзор</b>	

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОЯТЦ	Дорофеева Л.И.	к.ф.-м.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM71	Шикерун Кирилл Тимофеевич		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 127 с., 15 рис., 35 табл., 20 источников, 1 прил.

Ключевые слова: ОСТЕКЛОВЫВАНИЕ, РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ, БОРОСИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО, ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ, ЖИДКОСТНОЕ ФЛЮСОВАНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, НОРМАТИВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ.

Объектом исследований являются боросиликатные матрицы с флюсующими добавками, применяемыми для остекловывания ЖРО, образующихся в результате экстракционного аффинажа регенерированного урана марки «РТ».

В процессе исследования проводились эксперименты:

- создание модельного раствора;
- синтез боросиликатных стекол.

В результате исследования получены экспериментальные данные по физико-химическим свойствам боросиликатных стекол для иммобилизации РАО образующихся в результате переработки уранового регенерата и разработаны рекомендации по технологии их синтеза.

Степень внедрения: средняя.

Область применения: обращение с РАО.

Экономическая эффективность/значимость работы: высокая.

## **ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ**

**РАО** – радиоактивные отходы

**САО** – среднеактивные отходы

**ВАО** – жидкие высокоактивные отходы

**ЖРО** – жидкие радиоактивные отходы

**ОЯТ** – отработанное ядерное топливо

**ПД** – продукты деления ядерного топлива

## Оглавление

Глава 1. Основные методы обращения с РАО.....	14
1.1 Синтез материалов методом плавления .....	16
1.2 Матрицы для иммобилизации радионуклидов. ....	16
1.2.1 Кальцинаты.....	17
1.2.2 Цементы.....	17
1.2.3 Стекла .....	18
1.2.4 Керамики и минералоподобные материалы .....	19
1.3 Стекло и материалы на его основе .....	20
1.4 Свойства стекол.....	25
1.4.1 Вязкость .....	25
1.4.2 Устойчивость к фазовому разделению .....	26
1.4.3 Электропроводность. ....	28
1.4.4 Диффузионная подвижность ионов .....	29
1.4.5 Плотность .....	29
1.4.6 Механические свойства .....	30
1.4.7 Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР).....	30
1.4.8 Теплопроводность.....	30
1.4.9 Химическая устойчивость .....	31
1.4.10 Радиационная устойчивость .....	32
1.5 Технология и оборудование для переработки РАО методом остекловывания .....	33
1.5.1 Остекловывание ЖРО с использованием керамических плавителей .	34
1.5.2 Промышленный керамический плавитель в Саванна-Ривер .....	35

1.5.3 Промышленный керамический плавитель ЭП-500 на ПО «Маяк» .....	36
1.5.4 Остекловывание ЖРО с использованием с использованием индукционных печей с «горячим» тиглем .....	38
1.5.5 Остекловывание ЖРО с использованием индукционных печей с «холодным» тиглем (ИПХТ) .....	39
Глава 2. Синтез и определение основных характеристик боросиликатных матриц для иммобилизации РАО .....	45
2.1.1 Характеристика исходных ЖРО .....	45
2.1.2 Оценка объема и активности остеклованных РАО .....	48
2.1.3 Выбор состава боросиликатной матрицы .....	51
2.2 Технология синтеза .....	52
2.2.1 Обоснование состава флюсующих добавок .....	52
2.2.2 Обоснование выбора состава раствора рафината для проведения исследований .....	55
2.2.3 Выбор состава боросиликатной стекломатрицы для проведения экспериментов .....	58
2.2.4 Процедура приготовления модельного раствора .....	61
2.2.5 Синтез боросиликатных стекол .....	61
2.3 Определение физико-химических свойств синтезированных боросиликатных стекол .....	68
2.3.1 Исследования однородности стекла .....	68
2.3.2 Механическая прочность .....	74
2.3.3 Гидролитическая устойчивость .....	75
2.3.4 Вязкость расплавов .....	77



2.4 Оценка соответствия качества полученных стекол нормативным документам .....	79
Глава 3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	84
3.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	84
3.2 Анализ конкурентных технических решений.....	84
3.3 SWOT-анализ.....	86
3.4 Планирование научно-исследовательских работ .....	87
3.4.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	87
3.4.2 Определение трудоемкости выполнения работ.....	87
3.4.3 Разработка графика проведения научного исследования .....	88
3.4.4 Бюджет научно-технического исследования.....	90
3.4.5 Расчет материальных затрат НТИ.....	90
3.4.6 Амортизация оборудования.....	91
3.4.7 Основная заработная плата исполнителей темы. ....	92
3.4.8 Отчисления во внебюджетные фонды .....	94
3.4.9 Накладные расходы.....	95
3.5 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта .....	95
3.6 Определение ресурсоэффективности исследования .....	96
Глава 4. Социальная ответственность.....	99
4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	99
4.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства .....	100
4.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.....	101
4.2 Производственная безопасность .....	103

4.3 Анализ выявленных вредных факторов при разработке проектируемого решения на ПЭВМ .....	104
4.3.1 Шум.....	104
4.3.2 Недостаточная освещенность.....	105
4.3.3 Повышенная или пониженная температура рабочей зоны.....	105
4.3.4 Повышенный уровень электромагнитного излучения.....	106
4.4 Анализ выявленных опасных факторов при разработке проектируемого решения.....	107
4.4.1 Поражение электрическим током .....	107
4.4.2 Опасность возникновения пожара .....	109
Выводы .....	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	115

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность**

Развитие атомной энергетики и ядерной технологии в целом связывается с решением проблем ядерного топливного цикла, одной из которых является обращение с радиоактивными отходами.

При этом наиболее сложным и важным представляется вопрос обращения с средне и высокоактивными отходами, подлежащими долговременному безопасному хранению и захоронению.

Особого внимания требует локализация относительно короткоживущих радионуклидов -  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , для которых продолжительность необходимой изоляции от биосферы составляет несколько сотен лет, и долгоживущих радионуклидов - урана и трансурановых элементов (ТУЭ - Pu, Np, Am и др.), обладающих высокой токсичностью, обусловленной альфа-излучением, биологическим поглощением и удержанием в организме, и требующих полной изоляции от биосферы на период, исчисляющийся тысячелетиями. Опасность сохраняется при хранении отработанного ядерного топлива (ОЯТ), отходов, образующихся в процессе его переработки, а также при использовании ТУЭ в научных исследованиях и народном хозяйстве. В любом случае они попадают в категорию отходов, требующих захоронения с обеспечением особых условий безопасности.

Необходимость изоляции радиоактивных отходов от окружающей среды в течение длительного времени и стремление сократить срок обслуживания хранилищ требуют перевода радионуклидов и других биологически опасных компонентов отходов в компактные твердые формы. Отвержденные композиции должны обладать термической и радиационной стойкостью, высокой химической и механической устойчивостью и обеспечивать достаточную стабильность свойств во время хранения и захоронения.

Наиболее перспективным методом обращения с средне и высокорadioактивными отходами в настоящее время считается их отверждение с получением стекло-, стеклокристаллических или кристаллических (керамических) композиций, временное контролируемое хранение отвержденных отходов на поверхности в специальных хранилищах с последующим многобарьерным захоронением в геологических формациях.

Современные исследования в области обращения с отходами средне и высокого уровня активности можно разделить на следующие направления:

- исследование и выбор матриц, обладающих необходимыми химическими и физическими свойствами, для иммобилизации радиоактивных и токсичных компонентов различных типов ВАО;
- выбор технологии и оборудования для синтеза материалов с заданными характеристиками;
- выбор мест и условий промежуточного контролируемого хранения отвержденных композиций и захоронения в геологические формации.

Технологии отверждения РАО должны обеспечить высокий уровень надежности иммобилизации радиоактивных отходов в стабильных и компактных твердых материалах, и изоляции их от окружающей среды в течение длительного периода времени. В настоящее время в радиохимической промышленности используется метод остекловывания, в котором для локализации компонентов САО и ВАО применяются фосфатные и боросиликатные стекла. Синтезируемые композиции технологичны, имеют высокую химическую стойкость и механическую прочность, устойчивы к термическому и радиационному воздействию, сохраняют достаточную стабильность свойств во время контролируемого хранения и захоронения.

Компания EDF планирует переработать имеющийся регенерированный уран с получением обогащенного урана для производства ядерного топлива. Обязательным требованием EDF для выполнения работ является отверждение всех образующихся при переработке жидких РАО.

Для решения этой задачи между будет создана установка остекловывания ЖРО, образующихся в результате переработки регенерированного урана.

Настоящая работа посвящена разработке состава стеклоподобной матрицы для включения РАО от переработки уранового регенерата, образующихся в результате экстракционного аффинажа регенерированного урана марки «РТ».

## **Глава 1. Основные методы обращения с РАО**

Основной целью обращения с РАО является предотвращение их вредного воздействия на человека и окружающую природную среду в течении всего периода сохранения отходами потенциальной опасности.

Основной задачей обращения с РАО является надежная изоляция отходов от человека и окружающей природной среды на всех этапах обращения.

Методы обращения с РАО могут быть разделены на нетермические и термические (связанные с применением повышенных и высоких температур). Они также бывают безреагентные и с применением реагентов. Кроме того, они классифицируются применительно к конкретным отходам, например для переработки низко- и среднеактивных или высокоактивных РАО, горючих или негорючих, твердых или жидких и т.д. К низкотемпературным методам, например, относятся осадительная или ионообменная очистка жидких РАО (реагентные методы), очистка выпариванием, электродиализом или электроосмосом (безреагентные методы), цементирование малосолевых низкоактивных РАО и др. Из термических методов следует упомянуть остекловывание и плазменную обработку жидких или твердых РАО (высокотемпературные процессы с использованием реагентов или без них) и битумирование (среднетемпературный процесс) [1].

Основными методами переработки РАО низкого и среднего уровней активности являются:

- Цементирование малосолевых растворов и совместно растворов твердых неорганических РАО и отработавшего оборудования;
- Битумирование и включение в полимеры высокосолевых концентратов;
- остекловывание высокосолевых концентратов;
- плавление твердых неорганических РАО;

- сжигание или пиролиз твердых и жидких органических и неорганических РАО с жидким шлакоудалением;
- керамизация жидких неорганических РАО;
- прессование твердых металлических РАО;

Для кондиционирования ВАО применяются или разрабатываются следующие методы:

- кальцинация;
- остекловывание;
- включение в природную или техническую керамику;
- включение в металлическую матрицу.

Матричные материалы для иммобилизации (связывания) РАО бывают органические (битум и полимеры), неорганические (стекло, стеклокерамика, керамика, цемент), металлические и композиционные (состоящие из нескольких матриц). Формы РАО (продукты переработки) можно разделить на гетерогенные и гомогенные. Под гетерогенными формами РАО понимают материалы, в которых РАО механически распределены в матрице. К ним относятся битумно-солевой компаунд (продукт включения неорганических солей в битум), все продукты включения твёрдых РАО в цементные, битумные и полимерные матрицы, продукты механического перемешивания несмешивающихся расплавов с последующей закалкой для стабилизации (стеклогранулы в металлической матрице, дисперсия сульфатов в стекломатрице), продукты включения солей в низкотемпературную керамику и ряд других. Квазигомогенные формы РАО подразумевают, что компоненты РАО входят в структуру образовавшегося материала и ионной или молекулярной форме. Таковыми являются стекло, стеклокерамика, высокотемпературная керамика. Эти материалы обладают наивысшей химической, термической и радиационной устойчивостью.

## **1.1 Синтез материалов методом плавления**

Общим преимуществом плавильных технологий является непрерывность процесса высокая производительность, возможность жидкого и твердого флюсования, отсутствие необходимости тщательной подготовки шихты, так как время пребывания реагентов в плавителе и перемешивание расплава способствуют завершению реакций между компонентами, гомогенизации расплава и конечного продукта. Устойчивая работа плавителей непрерывного процесса существенно зависит от гомогенности расплава композиции, в идеальном случае сохраняющего однородность и неизменность свойств по всему объему расплава [2].

В настоящее время используется технология индукционного плавления в “холодном” тигле (ИПХТ). Технологические преимущества ИПХТ над другими плавильными технологиями - высокая удельная производительность, большой ресурс работы плавителя, возможность достижения температур до 2000 °С и меньшие габариты оборудования (сокращение вторичных радиоактивных отходов после завершения эксплуатации установок).

## **1.2 Матрицы для иммобилизации радионуклидов.**

Одним из перспективных направлений в области обращения с радиоактивными отходами является выбор матричных композиций и исследование поведения отдельных радионуклидов как в процессе получения пригодных для дальнейшего захоронения материалов, так и в самих конечных продуктах. Немаловажным фактором, требующим особого внимания, является влияние компонентов высокоактивных отходов (ВАО) на технологические параметры проводимого процесса иммобилизации и на возможные изменения свойств конечных материалов при их длительном хранении и захоронении.

Разработки матричных материалов для иммобилизации ПД были начаты практически одновременно с появлением РАО и направлены на создание материалов, отвечающих следующим требованиям:



- прочно связывать и удерживать радионуклиды в течение длительного периода времени;
- обладать устойчивостью к воздействию температуры, радиоактивного излучения и водных растворов;
- обладать теплопроводностью и механической прочностью, достаточными для их транспортировки и длительного хранения в контролируемых условиях;
- технологичностью синтеза.

В последние десятилетия основные работы в этой области активно проводятся в России, Франции, Японии, США, Англии, Германии и других странах. Исследуются различные типы материалов, использование которых возможно для включения в них радиоактивных отходов.

### **1.2.1 Кальцинаты**

Материалы этого типа представляют собой в основном аморфные порошки, получаемые при упарке и денитрации жидких отходов. Несмотря на то, что эти материалы нежелательны для долговременного хранения, они могут быть использованы в качестве полупродукта для получения других, более пригодных для захоронения материалов.

### **1.2.2 Цементы.**

Цементы широко применяются для иммобилизации низко- и среднерadioактивных отходов в промышленных масштабах практически во всех странах с развитой ядерной энергетикой и промышленностью. Однако их использование для иммобилизации высокоактивных отходов ограничивается только исследовательскими работами. Это связано в основном с низкой водостойкостью цементных композиций.

### **1.2.3 Стекла**

Материалы этого типа могут включать в себя значительные количества (до нескольких масс. %) продуктов деления из различных типов отходов переработки облученного ядерного топлива. В промышленном масштабе за основу взята достаточно хорошо развитая в мире технология получения различных типов стекол. Однако для их получения требуются высокие температуры (от 900 до 1500°C), что вызывает значительные потери в процессе плавления таких опасных продуктов, как рутений и цезий. Кроме того, стекла имеют невысокие значения теплопроводности, термической и механической стойкости и обладают тенденцией к расстекловыванию, что в свою очередь требует постоянного контроля при хранении. Еще одной особенностью стекол является возможное присутствие в них нерастворимых кристаллических фаз, влияющих на свойства конечного материала [1].

#### **Фосфатные стекла**

Фосфатные стекла выбраны в качестве конечного материала из-за достаточно низкой температуры плавления (900°C), позволяющей уменьшить унос летучих компонентов, упрощенной дозировки высокоактивных отходов и флюсующих добавок, достаточно высокой растворимости в них некоторых компонентов отходов. Обычно в состав стекла входят:  $P_2O_5$  - (42-52%),  $Na_2O$  - (23-26%),  $Al_2O_3$  - (20-26%), некоторые специальные добавки и несколько процентов оксидов продуктов деления. Основными недостатками данного конечного продукта являются: низкий уровень включения оксидов отходов (несколько масс.%), высокая коррозионная агрессивность расплава, расстекловывание в области 400-500°C, приводящее к ухудшению свойств продукта.

#### **Боросиликатные стекла**

В настоящее время это наиболее используемая матрица для промышленного получения высокоактивных стеклоподобных материалов.

Обычно стекла данного типа состоят из:  $\text{SiO}_2$  - (35-55%), оксидов щелочных и щелочноземельных металлов - (10-20%),  $\text{B}_2\text{O}_3$  - (7-20%), оксидов отходов - (5-15%). Боросиликатные стекла менее коррозионно агрессивны по сравнению с фосфатными и имеют большую температуру расстекловывания. Однако в процессе их получения требуется повышенная температура (от 1100 до 1500°C). Одной из проблем, возникающих с данным типом материалов, является образование в расплаве нерастворимых кристаллических фаз, таких как щелочные и щелочно-земельные хроматы и молибдаты, металлы и оксиды благородных металлов и др.

### **Другие типы стекол и стеклокерамик**

В некоторых странах проводятся исследования других типов стеклоподобных материалов, таких как железофосфатные, алюмосиликатные, высококремниевые, базальтовые, лантанидные стекла и специально закристаллизованные стекла с требуемыми кристаллическими фазами.

### **1.2.4 Керамики и минералоподобные материалы**

Начиная с 70-х годов и особенно в последние годы, активно проводятся исследования различных типов керамик и минералоподобных материалов для включения в них значительных количеств оксидов продуктов деления и других компонентов отходов (до нескольких десятков масс.%). К таким материалам относятся суперкальцинаты (содержащие до 60 масс.% оксидов отходов), так называемый СИНРОК - синтетический материал (до 25 масс.% оксидов отходов) и другие синтетические материалы - аналоги природных минералов.

Наиболее изученными композициями для иммобилизации высокоактивных отходов являются боросиликатные стекла, синрок и фосфатные стекла. Боросиликатные стекла используются в промышленном масштабе для иммобилизации жидких высокоактивных отходов на предприятиях фирмы COGEMA (Marcoule, AVM – 1978 г.; La Hague, UP2 –

1989 г., UP3 – 1992 г.) во Франции и на предприятии DWPF (SRS – 1996 г.) в США. Фосфатное стекло применяется в качестве конечной формы для иммобилизации жидких высокоактивных отходов в цехе остекловывания на ПО «Маяк» (1987 г) в России.

Перечень предложенных к использованию матричных материалов насчитывает многие десятки названий. В настоящее время в промышленности реализованы технологии иммобилизации радиоактивных продуктов деления в фосфатных и боросиликатных стеклах.

### **1.3 Стекло и материалы на его основе**

Стеклом называются все аморфные тела, не металлы, получаемые путем переохладения расплава, независимо от их химического состава и температурной области застывания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости свойствами механически твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым. Типичные стеклообразные тела обладают следующими характеристиками [1]:

- изотропность, т.е. неизменность свойств во всех направлениях
- постепенное размягчение (а не плавление) при нагревании, при котором вещества переходят из хрупкого в тягучее, высоковязкое и, наконец, в капельножидкое состояние, причем все свойства изменяются непрерывно;
- обратимость размягчения и отвердевания.

Стекла бывают элементарные (одноатомные – стеклообразные сера, селен, мышьяк, фосфор, углерод и др.) и сложные (оксидные, галогенидные, халькогенидные, металлические). В технологии остекловывания РАО используются оксидные стекла, как наиболее стабильные, химически устойчивые и дешевые. Оксидные стекла могут быть, в свою очередь, однокомпонентными (стеклообразные  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$  и др.) и многокомпонентными. При остекловывании РАО всегда образуются

многокомпонентные стекла на основе щелочно-алюмосиликатных, щелочно-боросиликатных, щелочно-алюмо-боро-силикатных, щелочно-алюмофосфатных систем. Промышленное применение в технологии остекловывания РАО нашли системы на боросиликатной и алюмофосфатной основах. Области стеклообразования в наиболее важных системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  представлены на рис. 1.

Все элементы (оксиды) по их способности образовывать стекла и роли в стеклообразующих системах делятся на стеклообразователи, интермедиаты (промежуточные) и модификаторы сетки.

К стеклообразователям относятся элементы и их оксиды, которые способны формировать сетку из координационных полиэдров и служить структурной основой стекла. Для стеклообразующих (или сеткообразующих) катионов характерны высокие заряды ( $\geq 3$ ), малые значения ионных радиусов, координационных чисел, высокий ионный потенциал, большая энергия связи с кислородом, большая сила поля катиона (напряженность электростатического поля); для ионов модификаторов – наоборот; ионы-интермедиаты могут играть ту или другую роль в зависимости от состава.

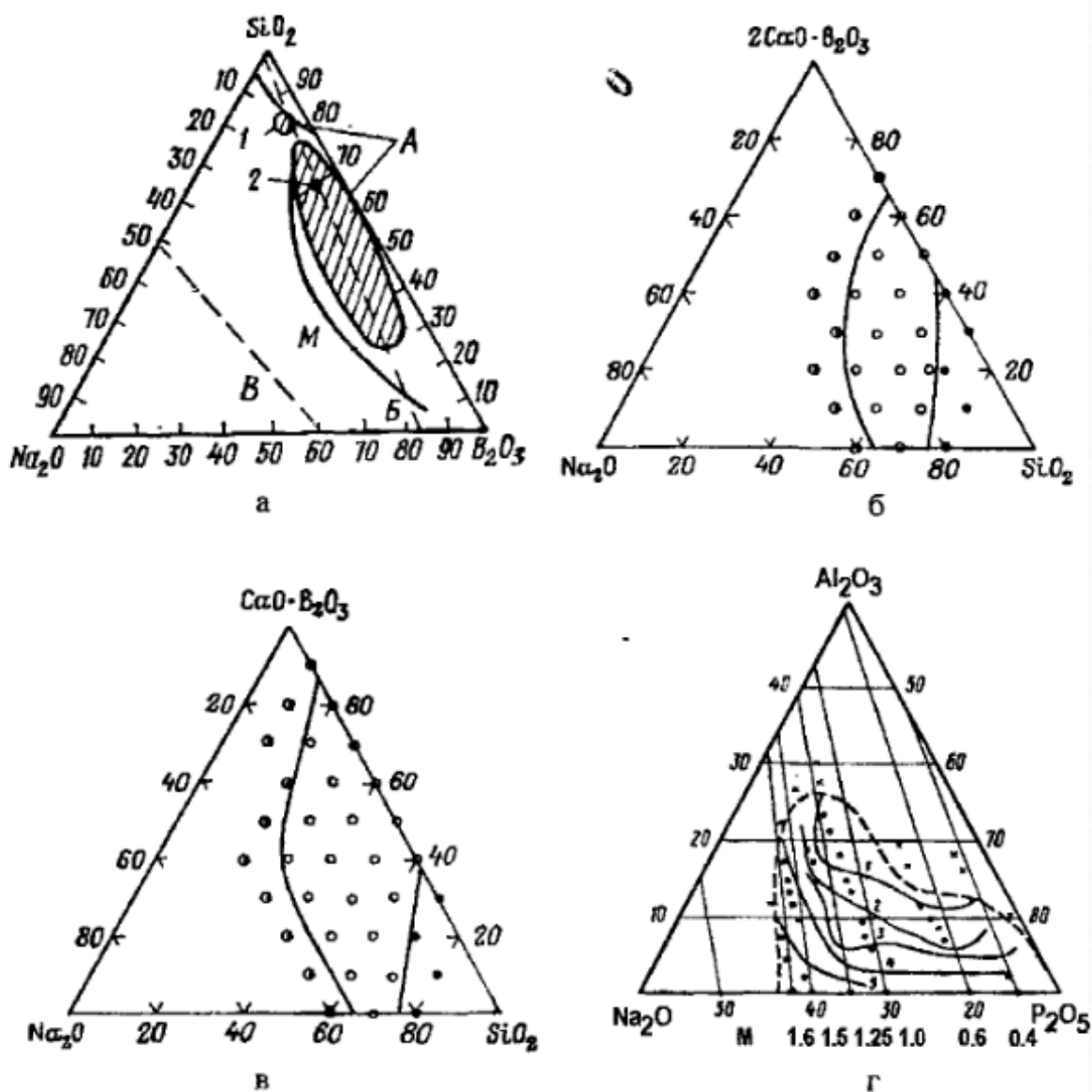


Рисунок 1 - Области стеклообразования в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (а),  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (б),  $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (в) и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  (г);

а: А – область ликвидации, Б – линия, по которой наиболее полно проявляется борная аномалия; В – граница стеклообразования; М – граница опалесцирующих стекол; 1- стекло Пайрекс; 2- стекло Викор; б, в: светлые кружки – прозрачные стекла, полутемные кружки – кристаллизующиеся стекла, черные кружки – стекла, не проваривающиеся при  $1200^\circ\text{C}$ ; г- цифры под диаграммой – мольное отношение  $\text{Na}:\text{P}$

Сложной структурой отличаются боросодержащие стекла. Бинарные щелочноборатные стекла состоят из большого числа борокислородных единиц с трех- и четырехкоординированным бором в зависимости от их состава. Из-за низкой химической устойчивости щелочноборатные стекла в технологии остекловывания РАО не используются. В двухкомпонентных боросиликатных стеклах бор находится в тройной координации, причем треугольники  $\text{BO}_3$  сосуществуют с тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ . При введении малых количеств щелочного оксида, например  $\text{Na}_2\text{O}$ , в боросиликатное стекло (при отношении  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3] < 1/3$ ) бор остается в тройной координации, но число мостиковых ионов кислорода в борокислородных треугольниках уменьшается с трех до двух. В этой области составов сосуществуют две структурные сетки и при термообработке происходит метастабильная ликвация (расслаивание) с образованием микрообластей различного состава (высококремнеземных и натриевоборатных). Натриевоборатная составляющая вымывается кислотами, и образуются пористые стекла (рис. 1, а).

При  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3] < 1/3$  начинают образовываться тетраэдры  $\text{BO}_4$ , вблизи которых локализуются ионы  $\text{Na}^+$ , формируя комплексы  $[(\text{BO}_{4/2})\text{Na}^+]^-$ . Переход всего бора в четырехкоординированное состояние должен достигаться при  $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3] = 1$ , но в действительности часть кислорода, поставляемого оксидом натрия, идет на разрыв кремнекислородной сетки, и для полного перехода всего бора в тетраэдрическую координацию необходим значительный избыток щелочи.

Кислород, вносимый оксидом-модификатором, в первую очередь расходуется на перевод алюминия в четверную координацию и для образования борокислородных тетраэдров требуется значительный избыток оксида-модификатора.

Кроме стекол на силикатной основе, для иммобилизации РАО можно использовать и стекла на фосфатной основе. Стеклообразный  $\text{P}_2\text{O}_5$  построен из трехсвязных тетраэдров  $[\text{PO}_4]$ , образующих трехмерную сетку. В отличие от тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , в тетраэдрах  $[\text{PO}_4]$  существует двойная связь  $\text{P}=\text{O}$  и один из

ионов кислорода является немостиковым. По мере увеличения содержания в стекле оксида-модификатора, в его структуре появляются срединные (фосфорнокислородные тетраэдры с двумя мостиковыми ионами кислорода) и концевые (с одним мостиковым кислород) единицы. При составе, отвечающем метафосфату, основой структуры стекла являются фосфорнокислородные цепи, а в стекле пиррофосфатного состава – короткие цепочки  $[P_2O_7]^{4-}$ . Бинарные натриево-фосфатные и другие щелочнофосфатные стекла обладают низкой химической устойчивостью, поэтому для упрочнения их структуры в них вводят поливалентные ионы, преимущественно трехвалентные:  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . При этом образуется сетка из тетраэдрических единиц  $[PO_4]$  и  $[AlO_4]$ , на которых локализуются ионы-модификаторы.

Структура свинцово-железо-фосфатного стекла ( $PbP_2O_6 + \sim 9 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ ) образована фосфорнокислородными цепями, сшитыми ионами  $Pb^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в трехмерную сетку, благодаря чему они приобретают очень высокую химическую устойчивость.

Из свойств стекол в жидком, размягченном и твердом состоянии наиболее важными для включения РАО (остекловывания) являются вязкость, кристаллизационная способность, электропроводность, диффузионная подвижность ионов, плотность, прочность, термическое расширение, теплопроводность, химическая и радиационная устойчивость. Вязкость и электропроводность являются наиболее важными свойствами для электроварки стекла. Термическое расширение имеет существенное значение при выборе материала контейнера. Диффузионная подвижность ионов сильно влияет на улетучивание при варке и химическую устойчивость стеклоблоков. Радиационная устойчивость по отношению к различным видам излучения определяет надежность долговременного хранения остеклованных блоков [2].



## 1.4 Свойства стекол

### 1.4.1 Вязкость

Вязкостью называется свойство жидкостей оказывать сопротивление перемещению одного слоя жидкости относительно другого. По Ньютону, сила  $F$ , необходимая для поддержания постоянной разности скоростей между двумя движущимися параллельными слоями равна:

$$F = \eta s \left( \frac{du}{dx} \right), \quad (1)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость;  $s$  – поверхность раздела;  $du/dx$  – градиент скорости. Вязкость измеряется в СИ в Па·с (Пз в системе СГС). Жидкости, в том числе стеклообразующие расплавы, подчиняющиеся этому уравнению, называются ньютоновскими. Обычно температурный ход вязкости расплавленных стекол приближенно описывается уравнением Френкеля-Фндраде:

$$\eta = A \exp \left( \frac{E_\eta}{RT} \right) \quad (2)$$

где  $E_\eta$  – свободная энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $A$  – константа, зависящая от природы вещества, которая может быть рассчитана по уравнению Эйнштейна:  $A = \frac{Nh}{V}$  ( $N$  – число Авогадро;  $h$  – постоянная Планка;  $V$  – мольный объем).  $A \sim 10^{-4} - 10^{-5}$  Па·с.

Обычно это уравнение записывают в виде:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T} \quad (3)$$

( $A$  и  $B$  – константы, определяемые экспериментально) и в этом случае зависимость вязкости от температуры представляются в виде прямой в координатах  $\lg \eta - \frac{1}{T}$ .

Зависимость вязкости стекла от температуры представляется в виде технологической шкалы вязкости. В интервале значений вязкости  $1 < \eta < 10^2$  Па·с (до температуры ликвидуса) стекло находится в жидком состоянии. Диапазон  $10^2 \leq \eta \leq 10^8$  Па·с соответствует высоковязкому состоянию стекла и называется интервалом формования. В зависимости от температурного

интервала, в пределах которого вязкость стекла возрастает от  $10^2$  до  $10^8$  Па·с, различают «короткие» (100...150 °С) и «длинные» (250...500 °С) стекла. Интервал  $10^8 \leq \eta \leq 10^{11,5}$  Па·с охватывает интервал стеклования. Интервал отжига  $10^{12} \leq \eta \leq 10^{13,5}$  Па·с ограничен сверху высшей температурой отжига, при которой в течении 3 минут устраняется ~95% внутренних напряжений. Если вязкость стекла  $\eta \geq 10^{13,5}$  Па·с, считается, что стекло находится в твердом состоянии.

Вязкость силикатных стекол зависит от прочности химических связей между ионами и степени связности кремнекислородного каркаса, поэтому оксиды щелочных металлов и металлов II группы (щелочноземельных MgO, CaO, SrO, BaO и побочной подгруппы: ZnO, CdO), а также PbO, понижают вязкость, причем оксиды Zn, Cd и Pb – сильнее, чем щелочноземельные оксиды. Введение тугоплавких оксидов  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  приводит к повышению вязкости. Оксиды кальция, бора, магния и цинка всегда понижают вязкость расплавленных стекол, но в области относительно низких температур их действие неоднозначно.

#### **1.4.2 Устойчивость к фазовому разделению**

Ликвация бывает стабильной и метастабильной. Она происходит при температуре выше линии ликвидуса. При стабильной ликвации происходит практически полное разделение фаз с образованием двух слоев жидкостей. При этом вязкости двух несмешивающихся жидкостей, как правило, значительно различаются. При метастабильной ликвации, происходящей при температуре ниже линии ликвидуса в высоковязком стекле, образуется дисперсия одной стеклообразной фазы в другой.

Ликвация может протекать по синодальному или бинодальному механизму. Первый случай обозначает самопроизвольное разделение стекла на две равновесные фазы. В этом случае текстура стекла представлена взаимопроникающими образованиями неправильной формы (двухкаркасная

структура). Во втором случае ликвация протекает только в присутствии нуклеатора. Состав второй выделяющейся фазы остается практически постоянным, и она имеет форму сферических частиц, распределенных в одной матрице другого стекла.

Процессы кристаллизации и ликвации имеют очень большое значение в химии и технологии остекловывания РАО. В стеклах для иммобилизации низко- и среднеактивных РАО кристаллизация приводит к образованию высоконатриевых кристаллических фаз, обладающих низкой химической устойчивостью, что может привести к делокализации радионуклидов. В то же время, разработаны стекла, при кристаллизации которых образуются вполне химически устойчивые фазы, а некоторые стекла специально подвергают направленной кристаллизации для получения стеклокерамики, обладающей большей химической устойчивостью и долговременной стабильностью, чем исходное стекло.

В системах с оксидами РАО стабильная ликвация наблюдается, если кристаллохимические параметры координационных полиэдров элементов, выступающих в роли сеткообразователей, значительно различаются, особенно, когда один из видов ионов обладает высокой прочностью связи с кислородом и стремится образовать собственное кислородное окружение. Например, ликвируют силикатные расплавы, содержащие сульфаты, хроматы, молибдаты, хлориды. В этих случаях гомогенное стекло вообще не образуется, а растворимость сульфат- и хлорид- ионов в силикатной фазе составляет только 1%. Кроме того, сульфатнохлоридная фаза («желтая» фаза или «хальмоз») концентрирует радионуклиды цезия и стронция, что недопустимо из-за их улетучивания и высокой растворимости «желтой» фазы. Метастабильная ликвация имеет место в боросиликатных (в определенной области составов), борофосфатных и фосфатносиликатных системах, поэтому их сравнительно редко используют при разработке стекол для иммобилизации РАО. Однако, например, системы на фосфатной основе способны растворять большие количества сульфатов и молибдатов, поэтому их продолжают

рассматривать для остекловывания соответствующих типов РАО. В стекла на силикатной основе для иммобилизации сульфатосодержащих РАО целесообразно вводить добавки оксидов ванадия и свинца для повышения степени включения сульфат- и хлорид-ионов, позволяющие избежать при определенных условиях стабильной ликвидации и получить стекла метастабильной ликвацией при сохранении квазиоднородности стекла.

#### 1.4.3 Электропроводность.

Из электрических свойств стекол наиболее важным при остекловывании РАО является электропроводность, точнее величина, обратная ей – удельное электросопротивление ( $\rho$ ):

$$P=R(S/l), \quad (4)$$

где  $R$  – сопротивление;  $S$  – площадь поперечного сечения;  $l$  – длина слоя.

Для обеспечения возможности электроварки стекла удельное электросопротивления стекломассы при температуре варки должно находиться в пределах  $2 \div 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

Удельное электросопротивление натриевосиликатных стекол снижается при увеличении концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  и повышается при введении полизарядных ионов в ряду:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-(\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3)-\text{CaO}$ . Если в стекле присутствуют одновременно два щелочных оксида, его электросопротивление повышается, по сравнению со стеклом, содержащим только один вид щелочного оксида. Наибольший эффект наблюдается при равном молярном содержании оксидов. Это явление называется «эффект двух щелочей» или «эффект нейтрализации» или «полищелочной эффект». При высоких температурах зависимость электропроводности или удельного электросопротивления от температуры является экспоненциальной и имеет линейную зависимость в координатах  $\ln \rho - 1/T$ .

#### 1.4.4 Диффузионная подвижность ионов

Это явление важно для прогнозирования поведения остеклованных РАО, так как диффузия ионов связана с выщелачиванием компонентов. Диффузия описывается законами Фика и мерой диффузионной подвижности является коэффициент диффузии (в  $\text{м}^2/\text{с}$ ), который обычно определяют графически из экспериментальных данных. Различают самодиффузию (перемещение частиц одинаковой природы) и гетеродиффузию (перемещение примесных частиц среди частиц другой природы).

В большинстве стекол для иммобилизации РАО коэффициенты диффузии имеют порядки величин (в  $\text{м}^2/\text{с}$ ):  $\text{Na}^+$  -  $10^{-11}$ - $10^{-14}$ ,  $\text{Cs}$  –  $10^{-16}$ - $10^{-18}$ ,  $\text{Sr}$  –  $10^{-17}$  –  $10^{-18}$ , изотопы актинидов ( $\text{U}$ ,  $\text{Np}$ ,  $\text{Pu}$ ,  $\text{Am}$ ,  $\text{Cm}$ ) –  $10^{-18}$  –  $10^{-19}$ . Коэффициенты диффузии вышеперечисленных ионов в алюмофосфатных стеклах как правило больше, чем в боросиликатных на 1-2 порядка величины.

#### 1.4.5 Плотность

Для технологии кондиционирования РАО плотность отверждения РАО обычно имеет значение в плане эффективности заполнения объема хранилищ. Например, при увеличении плотности в  $n$  раз объем остеклованного блока той же массы и с тем же содержанием РАО будет меньше также в  $n$  раз. Поэтому в стекла на натриевоборосиликатной или натриевоалюмофосфатной основах целесообразно вводить добавки таких оксидов, как  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и других оксидов тяжелых металлов. Плотность остеклованных РАО на натриевоборосиликатной, натриевоалюмосиликатной и натриевоалюмофосфатной основах находится в пределах 2500-2900  $\text{кг}/\text{м}^3$ . Плотность стекол с добавками титана и ванадия несколько выше – до 3500  $\text{кг}/\text{м}^3$ . Плотность свинецсодержащих стекол может достигать 5000  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

#### 1.4.6 Механические свойства

В зависимости от вида приложенной нагрузки различают пределы прочности на сжатие, растяжение, ударную прочность и др. При остекловывании РАО наиболее часто определяют прочность на сжатие с помощью прессы, которая для стекол на натриевоборосиликатной и натриевоалюмофосфатной основах оставляет от 0,5 до 1,5 ГПа. Как правило, прочность блоков остеклованных РАО из-за наличия в них неоднородностей и внутренних напряжений не превышает 0,8-0,9 ГПа, что, тем не менее, примерно на 1-1,5 порядка величины выше, чем для цементированных РАО.

#### 1.4.7 Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР)

ТКЛР является дифференциальной величиной имеющей физический смысл приращения размеров тела при повышении температуры. Его среднее значение определяют для некоторого температурного интервала ( $\Delta t$ ) в соответствии с формулой:

$$\alpha' = \left( \frac{l}{l_0} \right) \left( \frac{\Delta l}{\Delta t} \right), \quad (5)$$

где  $l_0$  - исходная длина;  $\Delta l$  – изменение длины.

ТКЛР в технологии остекловывания важен при подборе режимов отжига и материала контейнера для хранения. Минимальное значение ТКЛР характерно для кварцевого стекла ( $5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Оксиды щелочных металлов, SrO, BaO и PbO повышают ТКЛР натриевокальциевосиликатных стекол. Оксиды кальция и железа при введении в стекло в количестве 5-10 мас.% почти не изменяют ТКЛР. Введение оксидов бериллия, магния, бора, алюминия, иттрия, лантанидов и циркония способствует снижению ТКЛР.

#### 1.4.8 Теплопроводность

Данное свойство, как и другие теплофизические свойства (температуропроводность, ТКЛР), имеет важное значение для выбора условий хранения остеклованных и других кондиционированных ВАО. Наивысший

коэффициент теплопроводности имеет кварцевое стекло. Введение любых модификаторов приводит к его уменьшению. Для стекол на силикатной основе, используемых для связывания ВАО, коэффициент теплопроводности составляет около  $1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ .

Коэффициент температуропроводности характеризует скорость выравнивания температуры блока по толщине при изменении внешней температуры. Для стекол он изменяется в пределах  $(2,4 \dots 6,0) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ . Для стекол с оксидами ВАО, особенно представленными оксидами тяжелых элементов, он стремится к низшему пределу.

#### **1.4.9 Химическая устойчивость**

Существуют две группы реагентов, по-разному воздействующие на стекло. Реагенты 1 группы вызывают поверхностное выщелачивание компонентов из стекла путем гидролиза силикатов и последующего растворения гидроксидов. К таким реагентам относятся вода, влажная атмосфера, нейтральные или кислые растворы солей и растворы кислот, кроме фосфорной и плавиковой. Реагенты 2 группы взаимодействуют со структурной сеткой стекла, вызывая ее полное разрушение.

Щелочные ионы диффундируют в раствор и по мере их удаления поверхностный слой обедняется ими и становится более высококремнеземным. Скорость выщелачивания лимитируется скоростью диффузии щелочного иона из объема образца к его поверхности. Поскольку коэффициенты диффузии ионов в жидкости на много порядков превышают таковые в твердом теле, скорость выщелачивания ионов через несколько суток контакта с реагентами 1 группы уменьшается на 2-4 порядка величины и в дальнейшем остается почти постоянной или незначительно уменьшается. Толщина поверхностного высококремнеземного слоя, при котором наблюдается резкое замедление процесса выщелачивания ионов из стекла, оценивается в  $\sim 50 \text{ нм}$ . При этом скорость диффузии реагента (выщелата) к неразрушенному слою

стекла практически сравнивается со скоростью диффузии ионов из объема стекла к поверхности.

В целом, из стекол на силикатной основе наибольшей устойчивостью к реагентам 1 группы обладают кварцевое стекло, боросиликатное стекло при содержании  $B_2O_3$  не более 17 мас.% и алюминесиликатные стекла, в частности щелочесодержащие при молярном соотношении  $Na_2O:Al_2O_3 > 1$ . Химическая устойчивость повышается при введении  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZnO$  и  $CaO$  (в количестве до  $\sim 10$  мас.%). Весьма устойчивы и стекла на нитриевоалюмофосфатной основе при содержании  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$  соответственно 15-25, 15-25 и 45-55 мас.%.

#### **1.4.10 Радиационная устойчивость**

Устойчивость стекол и других материалов к действию излучений оценивается по изменению их свойств при различных поглощенных дозах излучения. При излучении радиационной устойчивости отвержденных РАО используют различные виды излучений:  $\gamma$ -излучения  $^{60}Co$ , облучений электронами и ионами на ускорителях, нейтронное облучения ядерных реакторов, облучение  $\alpha$ -частицами и ядрами отдачи от источников, инкорпорированных в стекло, облучение осколками деления в результате ядерных реакций.

Электронное и  $\gamma$ -излучение имитирует процессы  $\beta$ - $\gamma$ -облучения от продуктов деления РАО в стеклах. Радиационные повреждения от электронов высоких энергий и  $\alpha$ -распада могут быть обусловлены тремя процессами: 1) упругими столкновениями  $\alpha$ -частиц, электронов и ядер отдачи с атомами матрицы, вызывающими смещение атомов и создание изолированных дефектов пар Френкеля или интенсивные каскады смещений; 2) эффектами ионизации от действия  $\alpha$ -частиц, электронов и  $\gamma$ -лучей; 3) трансмутацией радиоактивных ядер в другие элементы. Считается, что каждый акт  $\alpha$ - и  $\beta$ -распада вызывается около 1500 и 0,10-0,15 смещений, соответственно.



Поэтому  $\beta$  и  $\gamma$ -излучения вызывают, главным образом, процессы возбуждения и ионизации. Однако существуют указания, что при достаточно больших поглощенных дозах накопление дефектов и их взаимодействие может приводить к структурным изменениям, в частности деструкции сетки и формированию газовых пузырей.

Альфа-частицы и ядра отдачи однозначно приводят к макроскопическим изменениям свойств материалов. Для имитации радиационных повреждений в этом случае наиболее подходит метод инкорпорирования в стекло короткоживущих  $\alpha$ -излучателей, таких как  $^{238}\text{Pu}$  ( $T_{1/2}=87,7$  лет) и  $^{244}\text{Cm}$  ( $T_{1/2}=18,1$ лет). Эта методика позволяет надежно имитировать повреждения при хранении остеклованных РАО в течении  $10^3$ - $10^6$  лет. При этом возможно достичь доз  $10^{18}$ - $10^{19}$   $\alpha$ -расп./г [1].

### **1.5 Технология и оборудование для переработки РАО методом остекловывания**

Для проведения процесса остекловывания радиоактивные отходы в виде раствора или солей различной степени влажности предварительно смешивают с необходимыми для получения стекла стеклообразующими добавками.

В качестве стеклообразующих добавок, в зависимости от типа стекла, используются кремнезем, борный или фосфорный ангидрид, оксиды алюминия.

Стеклообразующая смесь, состоящая из отходов и флюса, направляется в плавитель, где происходит окончательное обезвоживание, кальцинация (процесс термического разложения солей с образованием соответствующих оксидов) и плавление указанной стеклообразующей смеси [1].

В качестве аппаратов - плавителей для остекловывания РАО к настоящему времени разработаны и опробованы два основных типа:

- керамические плавители прямого электрического нагрева, необходимое для плавления тепло в которых выделяется при пропускании электрического тока через расплав находящейся в плавителе стекломассы;

- индукционные плавители различных типов, где необходимая энергия выделяется при взаимодействии электромагнитного поля на стенке металлического тигля (горячий тигель) или внутри находящегося в тигле расплава (холодный тигель).

### **1.5.1 Остекловывание ЖРО с использованием керамических плавителей**

Для осуществления процесса остекловывания концентрированные жидкие отходы и стеклообразующий материал непрерывно плавят в электрической печи, оснащенной керамическим тиглем с последующим сливом расплава остеклованного продукта в канистры.

Нагрев осуществляется за счет прохождения переменного тока между электродами, погруженными в расплав стекла.

Тигли выполняются из огнеупорных керамических материалов, например Монофракс, Бакор-30, а электроды из инконеля 690 или молибдена.

Для снижения нагрузки на плавитель при испарении воды необходимо, чтобы отходы поступали в тигель в максимально возможном концентрированном состоянии.

В качестве примера использования керамических плавителей для остекловывания РАО можно привести установку на станции переработки Defense Waste Processing Facility (DWPF) в Savannah River и установку ЭП - 500, эксплуатирующуюся в России на ПО «Маяк».

Эти установки имеют более чем 10-ти летний опыт работы и наиболее полно характеризуют достоинства и недостатки использования для остекловывания РАО керамических плавителей.

### **1.5.2 Промышленный керамический плавитель в Саванна-Ривер**

Плавитель оснащен двумя парами электродов, обеспечивающих подачу энергии в расплав стекла. Для испарения воды и поддержания температуры над расплавом предусмотрен дополнительный нагрев, который обеспечивают восемь трубок из Инконеля.

Характеристики плавителя:

- внешние габариты плавителя:
- диаметр 2,7 м;
- высота 3,0 м.
- максимальная температура варки стекла: 1050 – 1170 °С.
- производительность до 100 кг/час по стеклу.
- объем ванны - 2,45 м<sup>3</sup> (6,53 т).
- площадь поверхности расплава варочной зоны - 2,61 м<sup>2</sup>.
- энергопотребление – 350 кВт.
- срок службы плавителя - 2года.

Причины неполадок и выхода из строя плавителя:

- образование пробок застывшего стекла в донных и боковых сливах;
- выход из строя подсводовых нагревателей, смесителей-испарителей, потребовавший дистанционной замены в процессе эксплуатации.

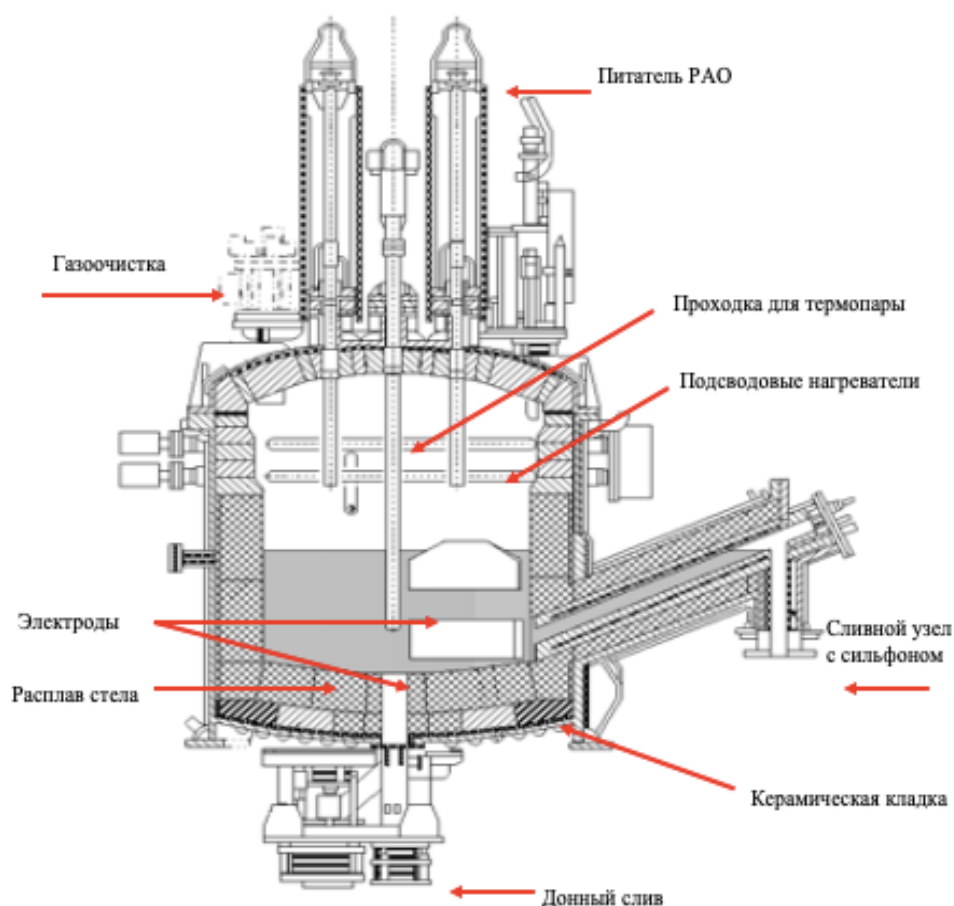


Рисунок – 2 Керамический плавитель в Саванна-Ривер

### 1.5.3 Промышленный керамический плавитель ЭП-500 на ПО

#### «Маяк»

Промышленные керамические плавители ЭП-500 эксплуатируются на ПО «Маяк» с 1987 года. За период с 1987 года по февраль 2010 года в этих плавителях было остекловано более 28 000 м<sup>3</sup> жидких высокоактивных РАО, и тем самым переведено в безопасное иммобилизованное состояние около 620 млн. кюри активности. В настоящее время эксплуатируется 4-я по счёту печь, ведутся работы по созданию 5-й печи типа ЭП-500.

На рисунке 3 изображен общий вид печи остекловывания ЭП-500.

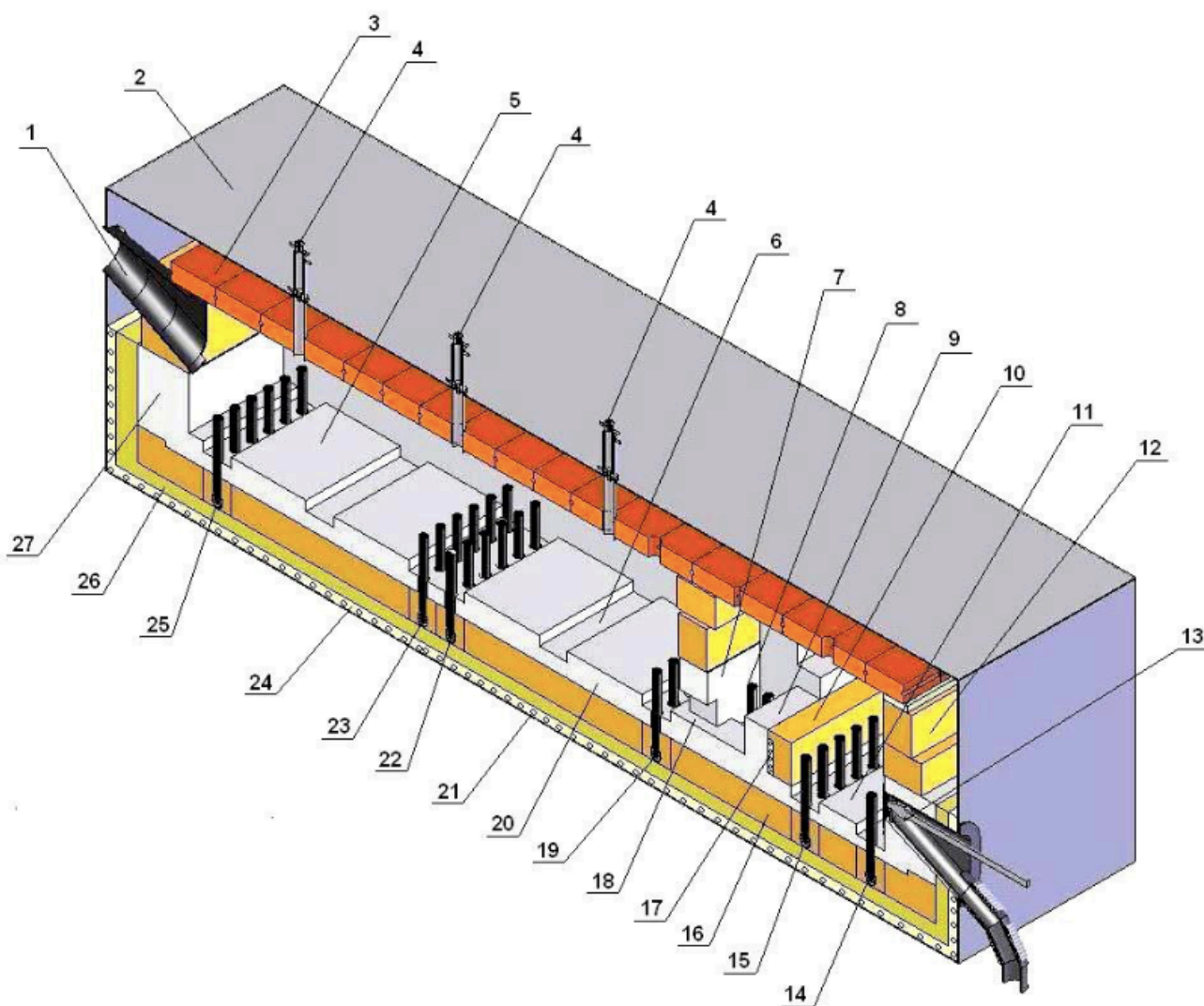


Рисунок 3 – Печь остекловывания ВАО типа ЭП-500

1 – газоход, 2 – корпус, 3 – подвесной свод, 4 – питатели, 5 – под варочной зоны, 6 – прямок, 7 – перегородка, 8 – электроды переточной зоны, 9 – бакоровая часть порога, 10 – шамотная часть порога, 11 – под накопительной зоны, 12 – шамотная кладка, 13 - сливное устройство, 14, 15 – токоподводы накопительной зоны, 16 – шамотная кладка пода, 17 – трубы охлаждения порога, 18 - переточный канал, 19, 22, 23, 25 – токоподводы варочной зоны, 20 - бакоровая кладка пода, 21 – трубы охлаждения корпуса печи, 24 – песчаная засыпка, 26 – кирпичная кладка, 27 – бакоровая кладка.

Основные технические характеристики плавителя ЭП-500:

- рабочая температура -  $900 \div 1100$  °С;
- производительность по исходному р-ру -  $400 \pm 100$  л/час;
- производительность по стеклу – 75 кг/ч;
- объем ванны расплава - 5 м<sup>3</sup>;
- материал электродов – молибден;
- энергопотребление - 800 кВт;
- удельный расход электроэнергии от 0,7 до 1,5 кВт· ч/л;
- площадь поверхности расплава - 10,7 м<sup>2</sup>;
- внешние размеры печи: 9480 мм × 4200 мм × 3200 мм<sup>4</sup>
- срок службы (проектный) - 3 года.

#### **1.5.4 Остекловывание ЖРО с использованием с использованием индукционных печей с «горячим» тиглем**

Этот двухстадийный процесс разработан во Франции фирмой COGEMA для включения ЖРО в боросиликатное стекло и промышленно эксплуатируется с 1987 года.

При осуществлении процесса остекловывания жидкие отходы высушивают в роторном кальцинаторе, полученный кальцинат подают в металлический тигель одновременно со стеклянной фриттой.

Плавитель представляет собой металлический тигель, окруженный индуктором. Необходимая энергия для плавления стекла выделяется при взаимодействии электромагнитного поля на стенке металлического тигля

Кальцинатор состоит из трубы с внутренним диаметром 270 мм, длиной 3,6 м, с углом наклона 30° и вращающейся со скоростью 30 об/мин. Труба обогревается печью сопротивления, разделенной на 4 зоны. Первые две зоны, предназначенные для выпаривания, имеют мощность порядка 20 кВт каждая, а две другие ~ 10 кВт.

Выход кальцинатора подсоединен к плавителю, тигель которого, выполненный из инконеля 601, обогревается среднечастотным индуктором (N=100 кВт; f=10 кГц).

Диаметр тигля – 350 мм, высота 1000 мм. Температура процесса до 1150 °С. Производительность плавителя около 15 кг/час. Срок службы тигля – 2000 ч.

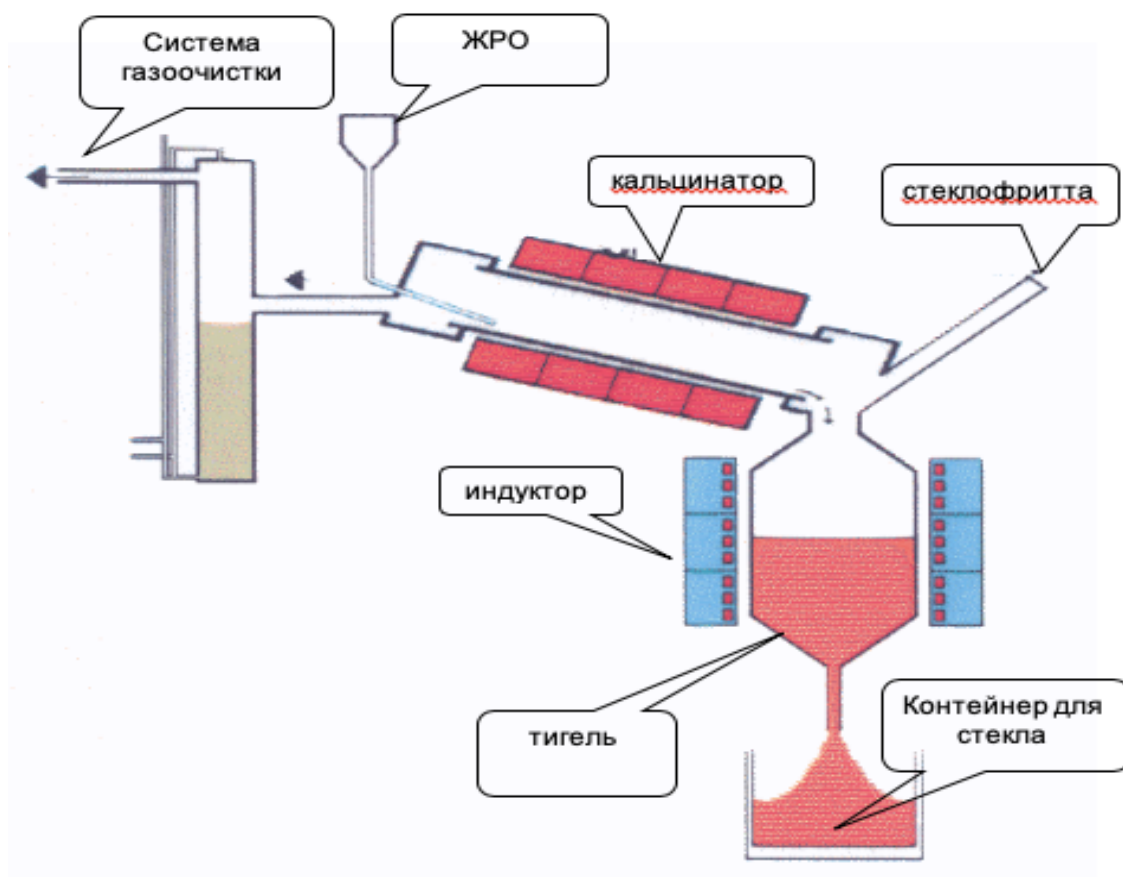


Рисунок 4 – Схема двухстадийного процесса остекловывания с использованием индукционной печи с «горячим» тиглем (установка АVM)

#### 1.5.5 Остекловывание ЖРО с использованием индукционных печей с «холодным» тиглем (ИПХТ)

К настоящему времени в странах с развитой атомной энергетикой применение для остекловывания РАО индукционных плавителей признано наиболее перспективным направлением. Работы по созданию таких плавителей в настоящее время интенсивно проводятся французской компанией "AREVA".

В ФГУП НПО «Радон» и АО «ВНИИНМ» в опытной эксплуатации находятся установки остекловывания с плавителем ИПХТ для остекловывания

ЖРО, теплоизоляции, зольного остатка, синтеза тугоплавких стекол и стеклокерамики из имитированных и реальных жидких и твердых РАО.

На ПО «Маяк» (РФ) в настоящее время проводятся работы по пуску в опытную эксплуатацию индукционного плавителя с «холодным» тиглем.

Холодный тигель (рисунок 5) представляет из себя конструкцию из вертикальных, водоохлаждаемых и изолированных друг от друга металлических секций из нержавеющей стали (7). Внутри тигля находится расплав оксидов или стекла (5), который является проводником и поглощает энергию электромагнитного поля генерируемую ВЧ-генератором. Выделяемая энергия преобразуется в теплоту, которая расходуется на компенсацию тепловых потерь и поддержание заданной температуры расплава.

Для подвода высокочастотного электромагнитного поля служит индуктор (4), который цилиндрически охватывает тигель.

По поверхности контакта расплава с охлаждаемой стенкой и дном тигля образуется слой гарнисажа (гарнисажем называется слой расплава, застывшего при контакте с охлаждаемыми поверхностями тигля), который препятствует затеканию расплава в зазоры между секциями тигля, предохраняет от коррозии материал тигля, а также играет роль футеровки и теплоизоляции ванны.

Для предотвращения попадания в зону слива расплава непроплавленного материала предусмотрена водоохлаждаемая перегородка (3). Слив расплава производится непрерывно через сливной носок (6).



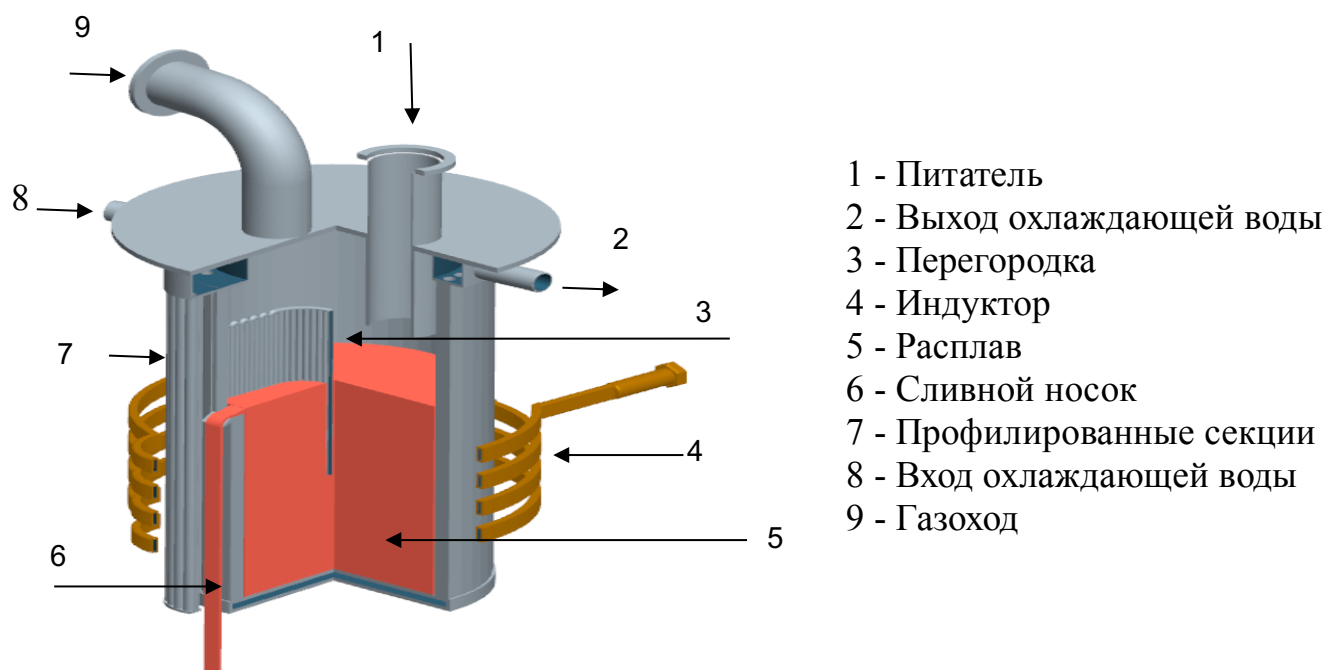


Рисунок 5 – Схема индукционного плавителя с «холодным» тиглем

## 1.6 Обоснование выбора типа плавителя для переработки РАО методом остекловывания

При выборе типа плавителя для отверждения жидких радиоактивных отходов, необходимо учитывать, что конструкционные особенности плавителей прямого электрического нагрева требуют постоянного поддержания стекломассы в расплавленном состоянии в течение всего времени их эксплуатации. При периодическом поступлении на отверждение жидких отходов такой режим работы приводит к непроизводительным энергозатратам. Помимо этого, значительный объем стекломассы, постоянно присутствующий в керамическом плавителе, увеличивает суммарную активность находящихся там радиоактивных материалов до уровня, требующего более сложного конструктивного исполнения.

Разработанные к настоящему времени индукционные плавители с «горячим» тиглем имеют недостаточную единичную производительность – около 15 кг/ч и небольшой срок службы тигля – 2000 ч. Поэтому, учитывая значительный объем накопленных отходов, применение такого типа плавителя с технологической точки зрения не оправдано.

На основании проведенного анализа разработанных к настоящему времени различных типов плавителей, применяющихся для остекловывания РАО, наиболее предпочтительным является использование в качестве плавителей индукционных печей с «холодным» тиглем.

Основными достоинствами плавителей типа ИПХТ, в отличие от других разработанных для остекловывания РАО плавителей, являются:

- малые габариты при высоких значениях удельной производительности;
- возможность работы, как в непрерывном, так и периодическом режиме;
- возможность дистанционной замены и ремонта;
- высокая удельная производительность;
- небольшие габариты плавителя позволяют проектировать компактные камеры остекловывания, все оборудование которых монтируется в модули, дистанционно обслуживается и заменяется, образуя вторичные отходы, объем которых зачастую меньше объема канистры.
- широкий диапазон температур (до 2500 °С) проведения процесса остекловывания без проблем, связанных с коррозионной устойчивостью конструкционных материалов.

Все известные процессы и установки остекловывания можно условно разделить по способу работы на периодические, полунепрерывные и непрерывные; по способу нагрева – на системы с пламенным, плазменным и электрическим нагревом и по уровню активности перерабатываемых РАО – на системы для ВАО и для НСАО, различающиеся уровнем защиты – установки остекловывания ВАО требуют специальных мер защиты, например расположения в бетонных каньонах или горячих камерах дистанционного управления и контроля.

Тигельные периодические процессы были первыми процессами, разработанными для остекловывания ВАО. Процесс остекловывания был впервые предложен в конце 1950-х г. в Канаде для отверждения малосолевых жидких ВАО, содержащих в основном продукты деления. За прошедшее время были опробованы все возможные конструкционные материалы тиглей

и способы нагрева, включая пламенный, плазменный, электрически косвенный (печь сопротивления), электрический прямой (джоулевы нагрев с помощью погружных электродов), индукционный на средних частотах (нагрев металлических стенок тигля – «горячий тигель»), индукционный на высоких частотах («холодный тигель»), СВЧ нагрев и нагрев от горения экзотермических смесей. В результате многочисленных экспериментов было установлено, что косвенный нагрев открытым пламенем или плазменным факелом и использования мнемотермических реакций приводит к большому уносу легколетучих радионуклидов и других компонентов расплава из-за образования большого объема парогазового потока. Использование погружных электродов лимитируется малым сроком их службы и недостаточной надежностью процесса, а нагрев в печи сопротивления происходит с очень низкой производительностью и также ненадежен из-за низкой термической и коррозионной устойчивости конструкционных материалов тиглей. Общим недостатком всех тигельных процессов являются также высокие удельные энергозатраты.

Тем не менее, интерес к периодическим тигельным процессам сохраняется, так как такие процессы нечувствительны к составу отходов (пригодны для отходов непостоянного состава и морфологии), просты в технологическом отношении и с точки зрения удаления конечного продукта (тигель служит одновременно контейнером для хранения или захоронения). В настоящее время, главным образом в Японии, ведутся разработки систем для плавления/остекловывания твердых отходов переменного состава (зол, шлаков, загрязненных грунтов, керамики, бетона и т.д.) в среднечастотных индукционных и СВЧ устройствах. В России и Франции, а также США, ведется активная разработка технологии ВЧ индукционного плавления в «холодном тигле». Достоинствами «холодного тигля» являются в первую очередь:

- отсутствие непосредственного контакта между расплавом и стенками тигля – между ними образуется переходный слой из частично

расплавленной шихты (гарниссаж), что значительно увеличивает срок службы тигля, по сравнению со всеми другими типами тиглей;

- отсутствие внутренних электродов, контактирующих с расплавом, в связи с чем снимаются вопросы, связанные с их заменой;

- активный гидродинамический режим, благодаря перемешиванию расплава вихревыми токами; это позволяет достичь высокой удельной производительности;

- возможность достижения высоких температур (до  $\sim 2500^{\circ}\text{C}$ );

- малые габариты и масса, что облегчает монтаж, демонтаж и удаление тигля в случае выхода из строя.

## **Глава 2. Синтез и определение основных характеристик боросиликатных матриц для иммобилизации РАО**

В рамках работ по реализации технологической схемы обращения с ЖРО, образующимися при переработке уранового сырья зарубежных заказчиков принято решение о создании полномасштабной установки для остекловывания САО, образующихся в результате экстракционного аффинажа регенерированного урана марки «РТ».

В основу технологии отверждения положен процесс индукционного плавления в водоохлаждаемом тигле стеклообразующей шихты, получаемой смешением предварительно сконцентрированных растворов или пульп ЖРО с флюсующими добавками, необходимыми для получения боросиликатной стеклоподобной матрицы.

В данной работе представлены результаты исследований по подбору состава композиции стекломатрицы для включения компонентов ЖРО, образующихся в результате экстракционного аффинажа регенерированного урана марки «РТ»; синтезу тестовых образцов остеклованных РАО из имитаторов, моделирующих состав ЖРО; результаты исследования образцов остеклованных имитаторов РАО и их проверке на соответствие действующим требованиям нормативной документации (НП-019-15).

### **2.1.1 Характеристика исходных ЖРО**

Состав поступающего на установку остекловывания рафината от экстракционного аффинажа регенерированного урана (в смеси с раствором карбоната натрия от регенерации экстрагента) представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав неупаренных рафинатов от экстракционного аффинажа регенерированного урана

Ком- по- нент	Максимальные значения			Усредненные значения		
	Концен- трация, мг/л	Концентрац ия компоненто в в пересчете на оксиды, мг/л	Содержа- ние оксидов, мас. %.	Концен- трация, мг/л	Концентрац ия компоненто в в пересчете на оксиды, мг/л	Содерж а-ние оксидов, мас. %.
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Al	5,9	11,1	1,3	2,4 0	4,62	0,71
Sb	1,85	2,21	0,3	1,3 7	1,64	0,25
Ag	2,3	2,47	0,3	1,71	1,84	0,28
As	1,35	1,78	0,2	0,68	0,90	0,14
Ba	2,2	2,46	0,3	1,89	2,11	0,33
Be	4,5	12,5	1,5	0,45	1,25	0,19
Bi	4,9	5,46	0,6	1,92	2,14	0,33
B	0,3	0,95	0,1	0,20	0,64	0,1
Cd	0,3	0,4	0,05	0,21	0,24	0,04
Ca	19,8	27,72	3,3	4,16	5,82	0,90
Cl	15,8	15,8	1,9	10,62	17,50	2,71
Cr	3,1	4,53	0,5	1,49	2,18	0,34
Co	0,9	1,14	0,1	0,72	0,92	0,14
Cu	0,8	1,00	0,1	0,56	0,70	0,11
Sn	2,3	2,61	0,3	1,61	2,04	0,32
Fe	17,4	24,86	3,0	7,49	10,70	1,66
F	9,0	9,0	1,1	9,00	19,89	3,08
Li	1,8	3,86	0,5	0,90	1,93	0,30
Mg	1,6	2,67	0,3	1,17	1,95	0,30
Mn	3,1	4,9	0,6	1,74	2,75	0,43
Mo	2,4	3,6	0,4	1,31	1,75	0,27
Ni	3,0	3,81	0,5	1,81	2,30	0,36

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Nb	1,0	1,43	0,2	0,41	0,59	0,09
P	42,4	97,11	11,60	13,26	30,37	4,74
Pb	6,7	7,22	0,9	4,78	5,15	0,80
K	6,1	7,35	0,9	2,24	2,70	0,42
Ru	0,5	0,66	0,1	0,36	0,47	0,07
Si	1,1	2,36	0,3	0,87	1,86	0,29
Na	46,62	62,83	7,5	7,35	9,90	1,53
U	70,0	79,4	9,5	70,00	79,41	12,31
Th	2,74	3,12	0,4	2,24	2,5	0,39
Sr	0,9	1,10	0,1	0,36	0,43	0,06
Ta	0,5	0,61	0,1	0,33	0,40	0,06
Ti	1,9	2,53	0,30	1,74	2,90	0,45
W	0,5	0,63	0,1	0,36	0,45	0,07
V	0,5	0,89	0,11	0,36	0,64	0,1
Zn	3,7	4,61	0,6	1,10	1,37	0,21
Zr	2,2	2,97	0,4	1,51	2,04	0,32
Na *	309,97	417,78	49,9	309,97	417,78	64,8
	Σ 601,9 мг	Σ 837,4 мг		Σ 470,65 мг	Σ 644,77 мг	
*Суммарное содержание оксида натрия с учетом раствора карбоната натрия 480,1 мг (57,4 мас. %) при максимальных значениях и 427,62 мг (66,33 мас. %) при усредненных значениях.						

### 2.1.2 Оценка объема и активности остеклованных РАО

Количество оксидов примесей, присутствующих в рафинате составляет около 0,84 г/л (см. таблицу 1, оценка приведена по максимальному содержанию примесей). Общее количество оксидов примесей в годовом объеме рафината составляет  $1,93 \cdot 10^3$  кг.

В таблицах 2 и 3 приведены данные по пересчету указанных в таблице 1 максимальных значений концентраций содержащихся в рафинате компонентов в соответствующие оксиды при 10 и 20 % степени их включения в стеклоподобную матрицу и оценки годового объема боросиликатного стекла при различном наполнении оксидами примесей рафината. Оценка выполнена с учетом плотности боросиликатного стекла –  $2,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Таблица 2 – Пересчет концентраций содержащихся в рафинате компонентов в соответствующие оксиды при 10 и 20 % степени их включения в стеклоподобную матрицу (для максимального солесодержания в рафинате)

Оксид	Содержание оксидов, мас. %	Содержание оксидов РАО при величине включения в стекло 10 мас. %	Содержание оксидов РАО при величине включения в стекло 20 мас. %
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Al	1,3	0,13	0,26
Sb	1,3	0,13	0,26
Ag	0,3	0,03	0,06
As	0,3	0,03	0,06
Ba	0,2	0,03	0,06
Be	0,3	0,15	0,30
Bi	1,5	0,07	0,14
B	0,6	0,01	0,02
Cd	0,1	0,005	0,01
Ca	3,3	0,33	0,66
Cl	1,9	0,19	0,38
Cr	0,5	0,05	0,1
Co	0,1	0,01	0,02
Cu	0,1	0,01	0,02
Sn	0,3	0,03	0,06



Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Fe	3,0	0,3	0,6
F	1,1	0,11	0,22
Li	0,5	0,05	0,10
Mo	0,4	0,04	0,08
Mg	0,3	0,03	0,06
Mn	0,6	0,06	0,12
Ni	0,5	0,05	0,10
Nb	0,2	0,02	0,04
P	11,60	1,17	2,34
Pb	0,9	0,09	0,18
K	0,9	0,09	0,18
Ru	0,1	0,02	0,04
Si	0,3	0,03	0,06
Na	7,5	0,75	1,50
U	9,5	0,96	1,92
Th	0,4	0,04	0,080
Sr	0,1	0,01	0,02
Ta	0,1	0,01	0,02
Ti	0,30	0,03	0,06
W	0,1	0,01	0,02
V	0,11	0,01	0,02
Zn	0,6	0,06	0,12
Zr	0,4	0,04	0,08
Na *	49,9	4,99	9,98
* Суммарное содержание Na <sub>2</sub> O – 5,74 мас. % , при включении в стекло 10 мас. % оксидов РАО и 11, 48 мас %, при включении в стекло 20 мас. % оксидов РАО			

Таблица 3 - Годовой объем боросиликатного стекла, образующегося при остекловывании упаренного рафината

Степень включения оксидов примесей рафината в стекло, мас. %	Объем стекла, м <sup>3</sup> /год	Количество бочек с емкостью 50 л (при заполнении 90 % объема), шт./год
10	7,2	160
20	3,6	80

Сопоставление массы образующегося стекла и объема неупаренного рафината показывает, что в результате остекловывания ЖРО при включении 20 мас. % оксидов примесей рафината из одного литра исходного (неупаренного) рафината получается 4,2 г боросиликатного стекла (см. таблицу 3).

Учитывая данные по активности радиоактивных примесей, можно оценить удельную активность образующихся стекол по различным группам изотопов. Полученные оценки приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Удельная активность боросиликатного стекла по различным группам изотопов

Содержание примесей, Бк/кг	$\Sigma U$	Th-228	$\Sigma Pu+Nr-237 *$	Tс-99
Максимальное содержание примесей в рафинате	$1,2 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^7$
Среднее содержание примесей в рафинате	$1,2 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^5$	$0,6 \cdot 10^7$
Предельно-допустимая удельная активность для отнесения к 3-му классу РАО	$1,0 \cdot 10^6$		$1,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^7$

Из представленных в таблице 4 результатов следует, что получаемые боросиликатные стекла будут классифицироваться как РАО 2-го класса (САО с периодом полураспада большим 31 года), требующие глубинного подземного захоронения.

Для получения РАО 3-го класса при включении в стекло 20 мас. % содержащихся в рафинате оксидов примесей необходима очистка рафината от трансурановых элементов (нептуния и плутония) в 3-10 раз, очистка от урана в 2-10 раз и выдержка образующегося боросиликатного стекла перед захоронением для распада Th-228 в течение 15-20 лет.

В рамках настоящей работы проведен подбор составов и оценка физико-химических характеристик боросиликатных стекломатриц с включением 10 и

20 % оксидов примесей рафината экстракционного аффинажа регенерированного урана.

### 2.1.3 Выбор состава боросиликатной матрицы

Одними из основных критериев выбора химического состава стекол для иммобилизации РАО являются вязкость расплавов стекол и гидролитическая устойчивость полученного в результате остекловывания конечного продукта.

Вязкость является основным технологическим параметром, определяющим температуру получения стекольного расплава и выбор плавильного оборудования, а гидролитическая устойчивость конечного продукта определяет условия его долговременного хранения или захоронения.

На основании ранее проведенных в АО «ВНИИНМ» исследований по исследованию боросиликатных стекломатриц [3] была построена диаграмма (треугольник Гиббса), отражающая область химических составов боросиликатных стекол, пригодных для иммобилизации РАО (рисунок 6).

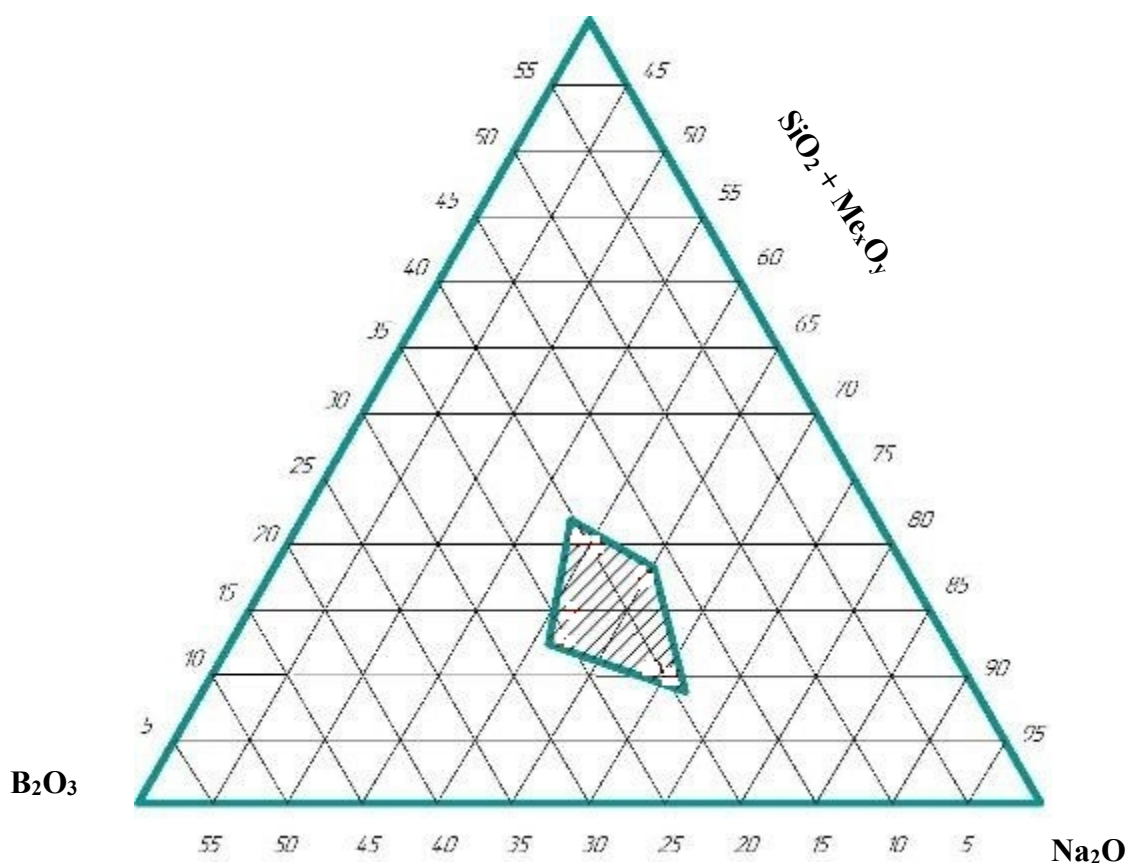


Рисунок 6 – Концентрационная диаграмма Гиббса

На концентрационной диаграмме выделена полученная экспериментальным путем область химических составов боросиликатных стекол, отвечающая нормативным требованиям, предъявляемым к матричным материалам, содержащим РАО, требованиям по химической устойчивости и характеризующаяся температурой получения 1150- 1200 °С. Содержание основных компонентов, составляющих основу боросиликатной матрицы в рекомендованной области химических составов (рисунок 1), может варьироваться от 17 до 25 мас % для Na<sub>2</sub>O, интервал концентраций SiO<sub>2</sub> + Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, где Me – Al, Si, Ca, Mg, Fe, лежит в области от 57 до 70 мас. %, а содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может составлять от 10 до 20 мас. %.

Скорость выщелачивания цезия, характеризующая гидролитическую устойчивость боросиликатной матрицы, для рекомендованной области химических составов составляет величину  $1,0 \cdot 10^{-5}$  -  $1,0 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Вязкость при температуре выпуска расплава из плавителя в контейнер от 40 до 60 дПа·с.

## 2.2 Технология синтеза

### 2.2.1 Обоснование состава флюсующих добавок

В качестве кремнийсодержащего компонента для получения стекол, выбранных в качестве матрицы для остекловывания упаренного рафината, был выбран бентонит (таблица 5).

Таблица 5 – Химический состав бентонита

Химический состав бентонитовой глины, мас. %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Ca,Mg) O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	п.п.п.
57,3	13,3	4,7	4,4	1,7	2,1	0,2	16,2
Химический состав бентонитовой глины после прокалики при температуре 1000 °С, мас. %							
68.3	15.8	5.6	5.3	2.0	2.50	0.24	
Примечание – п.п.п. - потери при прокаливании.							

Выбор бентонита в качестве кремнийсодержащего компонента флюса обусловлен следующими обстоятельствами:

- почти все необходимые для получения стекла оксиды находятся в бентоните в «химически» связанном виде, что по сравнению с флюсом, приготовленным из смеси отдельных оксидов или стеклофритты, ускоряет процесс стеклообразования;
- при смешении с растворами ЖРО бентонит образует однородный и жидкотекучий пастообразный продукт или устойчивую к расслаиванию суспензию.

Поэтому способность бентонита образовывать после смешения с ЖРО текучие пастообразные продукты предоставляет возможность его использования в разработанном в АО «ВНИИНМ» процессе получения стекол методом жидкостного флюсования [4].

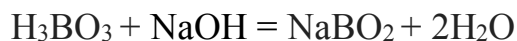
Способ жидкостного флюсования, по сравнению с методами получения стекла с использованием стеклофритты, имеет следующие преимущества:

- простота и надежность конструкции, и широкий выбор промышленно выпускаемых дозаторов для жидкого флюсования;
- незначительный абразивный износ дозирующего оборудования и, соответственно, увеличение срока его эксплуатации;
- аппаратное оформление процесса приготовления жидкого флюса значительно проще, по сравнению с процедурой синтеза твердого флюса в виде стеклофритты;
- значительное снижение величины пылеуноса (в том числе и радиоактивных материалов).

Помимо кремнийсодержащих компонентов при приготовлении жидкого флюса для получения боросиликатного стекла необходимо также введение в его состав компонентов, содержащих бор и модифицирующие добавки, способствующих уменьшению температуры получения стекла.

Процесс жидкого флюсования при получении боросиликатных стекол проводится в несколько этапов:

а) В начале готовится раствор, содержащий необходимые для получения стекла количества соединений натрия и бора. В качестве борсодержащего компонента флюса может быть использован раствор метабората натрия, который готовится растворением борной кислоты в растворе щелочи. В результате происходящей между борной кислотой и щелочью реакции



образуется, в отличие от плохо растворимых в воде борной кислоты (растворимость в воде 4,7 г/100 мл при 20 °С) и тетрабората натрия (растворимость в воде 2,5 г/100 мл при 20 °С), хорошо растворимый метаборат натрия (28,2 г/100 мл при 25 °С). Недостающее количество натрия для получения стекла нужного химического состава также может быть введено с раствором борсодержащей компоненты.

б) При необходимости в раствор метабората натрия добавляются в виде растворимых солей другие необходимые для получения стекла компоненты модификаторы (Al, Ca, Li и др.).

в) В емкость с раствором РАО при постоянном перемешивании дозируется приготовленный ранее раствор метабората натрия и бентонит.

Технологическая карта процесса жидкого флюсования ВАО приведена на рисунке 7.

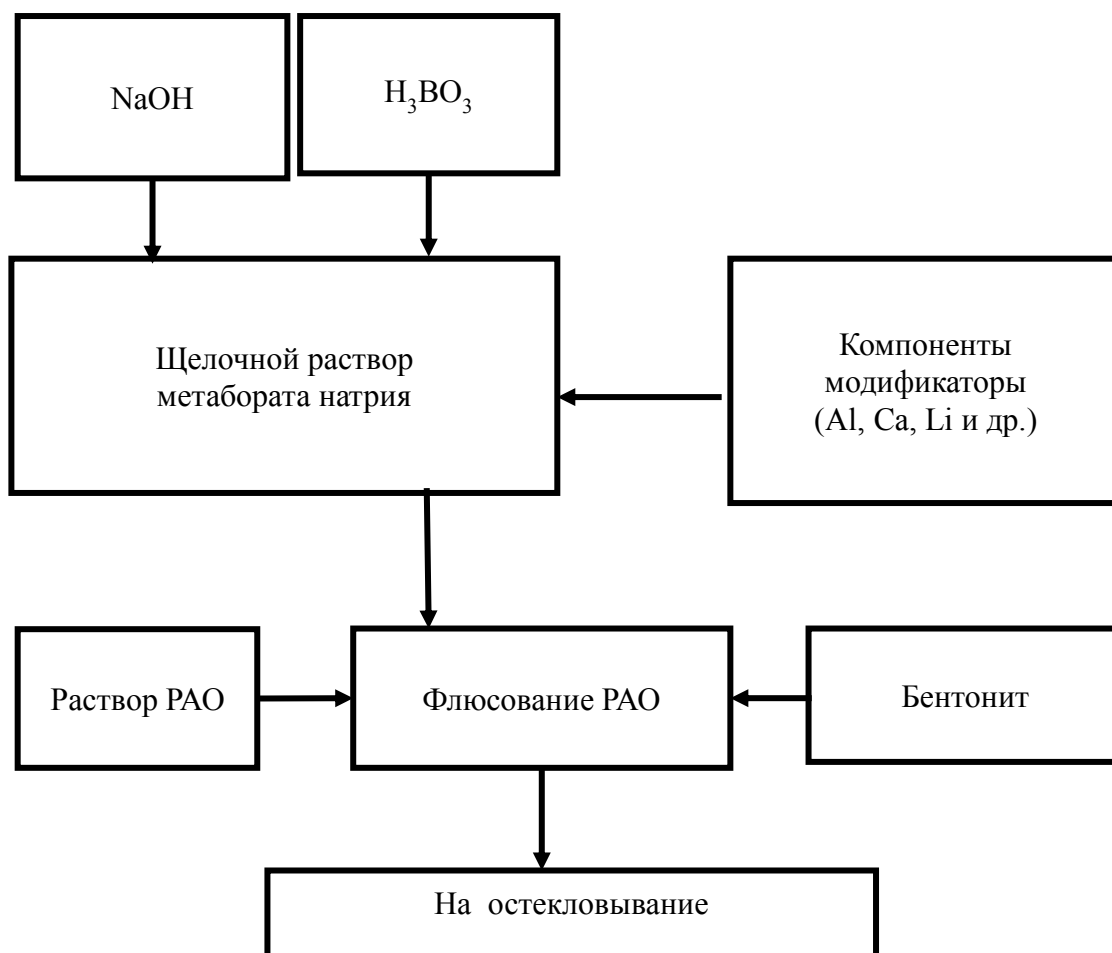


Рисунок 7 – Технологическая карта жидкого флюсования РАО

### 2.2.2 Обоснование выбора состава раствора рафината для проведения исследований

При проведении исследований по подбору состава боросиликатной матрицы использовался модельный раствор упрощенного химического состава. Химический состав упрощенного модельного раствора выбирался из следующих соображений. Содержащиеся в рафинате компоненты были разделены на группы. Группы формировались по принципу близости химических свойств компонентов, указанных в таблице 2 и с учетом приведенных в литературных источниках сведений о степени их влияния на свойства стеклоподобных матриц [5]. При синтезе модельного рафината не учитывались компоненты с незначительным содержанием. В соответствии с указанными допущениями содержащиеся в рафинате компоненты были разделены на следующие группы:

В первую группу были включены Al+Be+B+Si+Ta+W+V+Bi+Ti, характеризующиеся соответственно следующими значениями концентраций, мг/л: 5.9; 4.9; 0.3; 1.1; 0.5; 0.5; 0.5; 4.9; 1.9 ( $\Sigma=20.5$  мг/л). В качестве имитатора компонентов, входящих в эту группу элементов, был выбран Al. Концентрация Al в модельном растворе была принята 20.5 мг/л.

Вторая группа элементов содержала Ba; Ca; Sr; Mg, характеризующиеся соответственно следующими значениями концентраций, мг/л: 2,2; 19,8; 0,9; 1,6 ( $\Sigma$  24.5 мг/л). В качестве имитатора компонентов, входящих в эту группу элементов, был выбран Ca. Концентрация Ca в модельном растворе была принята 24.5 мг/л.

В третью группу элементов вошли Cr; Co; Cu; Fe; Mn; Ni; Cd; Pb, характеризующиеся соответственно следующими значениями концентраций, мг/л: 3,1; 0,9; 0,8; 17,4; 3,1; 3,0; 0,3; 6,7 ( $\Sigma$  35,3 мг/л). В качестве имитатора компонентов, входящих в эту группу элементов, было выбрано Fe. Концентрация Fe в модельном растворе была принята 35,3 мг/л.

Четвертую группу составили щелочные металлы Li; K; Na, характеризующиеся соответственно следующими значениями концентраций, мг/л: 1,8; 6,1; 356,6 ( $\Sigma$  364,5 мг/л). В качестве имитатора компонентов, входящих в эту группу элементов, был выбран Na. Концентрация Na в модельном растворе была принята 364.5 мг/л.

В пятой группе были объединены следующие элементы: Ag; Nb; Ru; Mo; Zr, характеризующиеся соответственно следующими значениями концентраций, мг/л: 2,3; 1,0; 0,5; 2,4; 2,2 ( $\Sigma$  8,4 мг/л). В качестве имитатора компонентов, входящих в эту группу элементов, были выбраны Mo и Zr. Концентрация Mo и Zr в модельном растворе была принята 4,2 мг/л для каждого элемента.

В шестой группе были объединены уран и торий (79,4 и 3,12 мг/л соответственно). В качестве имитатора этих элементов был принят U с концентрацией 82,52 мг/л.



Концентрации фтор, хлор ионов были приняты без изменений относительно их значений, приведенных в таблице 1 и вводились в состав модельного раствора в виде NaF и NaCl в концентрациях 19,9 и 26,0 мг/соответственно. Также осталось без изменений и концентрация фосфора (42,4 мг/л), который вводился в состав модельного раствора в виде ортофосфорной кислоты. Характеристики модельного раствора упрощенного химического состава приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики модельного раствора упрощенного химического состава

Компонент	Концентрация, мг/л	Содержание в пересчете на оксиды, мг	Содержание оксидов, мас. %	Содержание оксидов РАО при их включении в стекло 10 мас. %	Содержание оксидов РАО при их включении в стекло 20 мас. %
1	2	3	4	5	6
Al	20,5	38,7	4,48	0,45	0,9
Ca	24,5	34,3	3,97	0,40	0,80
(Cl) NaCl	26,0	26,00	3,01	0,30	0,6
Fe	35,3	50,4	5,83	0,58	1,16
(F) NaF	19,9	19,90	2,2	0,22	0,44
Mo	4,2	6,30	0,73	0,07	0,14
P (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	42,4	97,11	11,23	1,12	2,24
Na	364,5	491,28	56,91	5,69	11,38
U	82,5	93,59	10,84	1,10	2,2
Zr	4,2	5,68	0,66	0,07	0,14
	Σ 598 мг	Σ 863,3 мг	Σ 99,9	Σ 9,98 %	Σ 20,0 %

Перечень компонентов, использовавшихся при приготовлении упрощенного модельного раствора приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Калькуляция компонентов для приготовления модельного раствора

Наименование компонента	Количество компонентов для приготовления 1 л модельного раствора	Количество компонентов для приготовления 500 мл модельного раствора при коэффициенте концентрирования 20
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	284,5 мг	2845 мг
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	144,5	1445 мг
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$	254,5 мг	2545 мг
NaCl	26,0 мг	260 мг
NaF	19,9 мг	199 мг
$\text{H}_3\text{PO}_4$ (плотность 1,689 г/см <sup>3</sup> , 85 %)	0,093 мл (97,1 мг $\text{P}_2\text{O}_5$ )	0,93 мл (971 мг $\text{P}_2\text{O}_5$ )
$\text{NaNO}_3$	1347,1 мг	13471 мг
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	13,98 мг	139,8 мг
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	10,59 мг	105,9 мг
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (с содержанием урана 47,4 %)	197,44 мг	1974,4 мг
$\text{HNO}_3$ (плотность 1,4 г/см <sup>3</sup> )	20,0 мл)	200мл

### 2.2.3 Выбор состава боросиликатной стекломатрицы для проведения экспериментов

Для иммобилизации содержащихся в рафинате оксидов были рассмотрены несколько возможных рецептур боросиликатных матриц.

Химический состав возможных рецептур стекол по основным компонентам приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Химический состав стекол по основным компонентам

№/№	Содержание основных компонентов стекла, мас. %			
	Содержание оксидов РАО	Компоненты флюса, мас. %		
		Бентонит прокаленный*	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O**
1	10,0	55,0	15,0	20,0
2	10,0	60,0	12,5	17,5
3	20,0	55,0	12,5	12,5
* концентрация бентонита приведена в пересчете на содержащиеся в нем оксиды;				
** указано содержание Na <sub>2</sub> O, вводимое с борсодержащим раствором.				

Для предлагаемых в таблице 8 рецептур была проведена оценка их применимости с точки зрения соответствия, указанной на рисунке 2 области приемлемых химических составов боросиликатных стекол.

При оценке применимости рецептур использовались полученный расчетным путем химический состав кандидатных стекол, мас. %:

Состав 1: SiO<sub>2</sub> – 37,6; Na<sub>2</sub>O – 26,8; K<sub>2</sub>O – 1,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9,14, (Ca,Mg)O – 3,48; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,49; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 1,12; UO<sub>2</sub> – 1,1; ZrO<sub>2</sub> -0,07; MoO<sub>3</sub> – 0,07; NaCl -0,30; NaF – 0,22; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -15,0;

Состав 2: SiO<sub>2</sub> – 41,0; Na<sub>2</sub>O – 24,3; K<sub>2</sub>O – 1,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9,9, (Ca,Mg)O – 3,8; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,8; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 1,14; UO<sub>2</sub> – 1,1; ZrO<sub>2</sub> -0,07; MoO<sub>3</sub> – 0,07; NaCl -0,31; NaF – 0,23; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -12,5;

Состав 3: SiO<sub>2</sub> – 37,6; Na<sub>2</sub>O – 24,98; K<sub>2</sub>O – 1,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9,6, (Ca,Mg)O – 3,9; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,4; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 2,28; UO<sub>2</sub> – 2,2; ZrO<sub>2</sub> -0,14; MoO<sub>3</sub> – 0,14; NaCl -0,6; NaF – 0,46; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -12,5

В таблице 9 приведены данные, которые были использованы при оценке соответствия химического состава кандидатных стекол выбранной на диаграмме Гиббса (рисунок 1) области.

Таблица 9 – Расчет химического состава кандидатных стекол

№/№	Состав по макрокомпонентам, мас. %				SiO <sub>2</sub> +Σ Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> мас. %	Σ (Na,K) <sub>2</sub> O, мас. %	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас. %
	Оксиды рафината	Компоненты флюса					
		Бентонит прокаленный	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1	10,0	55,0	20,0	15,0	56,1	28,1	15,0
2	10,0	60,0	17,5	12,5	60,9	25,9	12,5
3	20,0	55,0	12,5	12,5	60,3	26,5	12,5

**Примечания**

1 При расчете содержания  $\text{SiO}_2 + \sum \text{Me}_x\text{O}_y$  учитывались следующие компоненты:  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{UO}_2$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{MoO}_3$

2 При расчете  $\sum (\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$  учитывалось содержание этих компонентов в бентоните, рафинате и борсодержащем флюсе.

Из приведенных в таблице 9 результатов следует, что рекомендованной на рисунке 6 области составов боросиликатных стекол, отвечают составы № 2 и № 3 (рисунок 8).

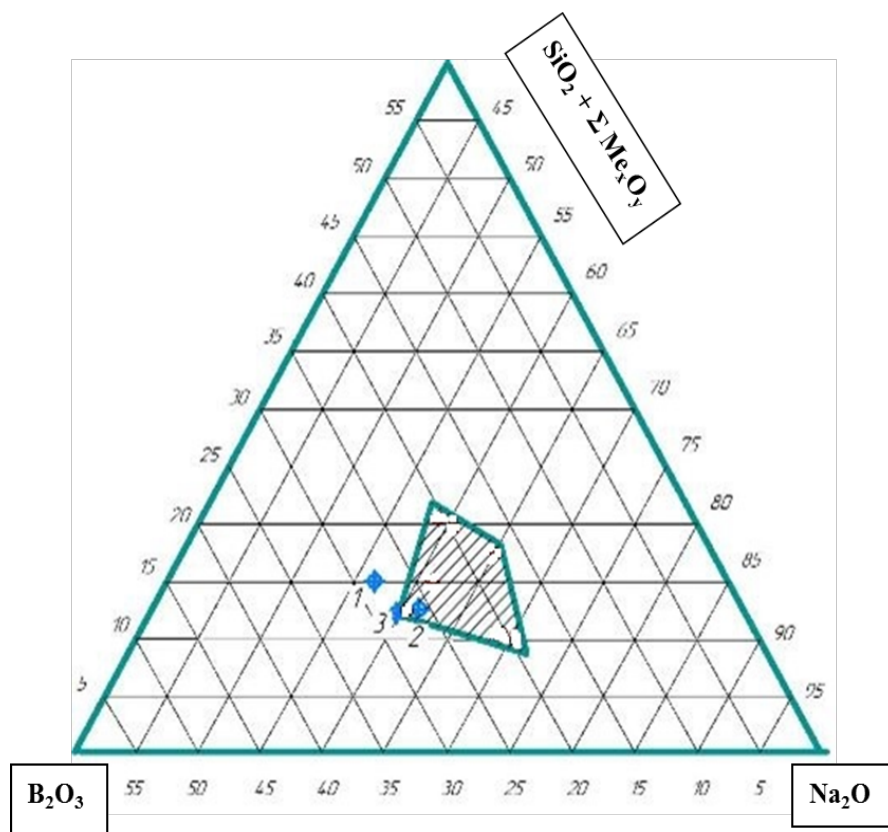


Рисунок 8 – Оценка состава стекол по диаграмме Гиббса

#### 2.2.4 Процедура приготовления модельного раствора

Процедура приготовления модельного раствора включает проведение следующих последовательно операций:

1 - р-р № 1 - в 200 мл воды растворяем навески  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;

2 - р-р № 2 - к 200 мл  $\text{HNO}_3$  (плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ) добавляем 100 мл воды и в этом растворе при нагревании растворяем навеску  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;

3 - переливаем в стакан на 500 мл растворы 1 и 2;

4 - добавляем в смесь р-ров 0,9 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (плотность  $1,689 \text{ г/см}^3$ , 85 %);

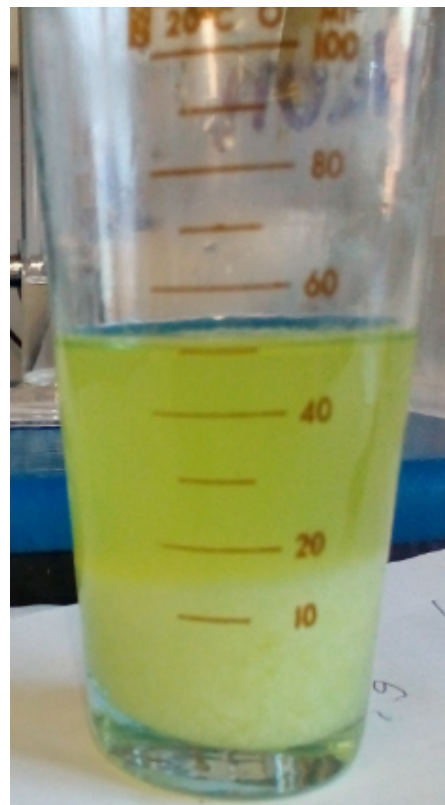
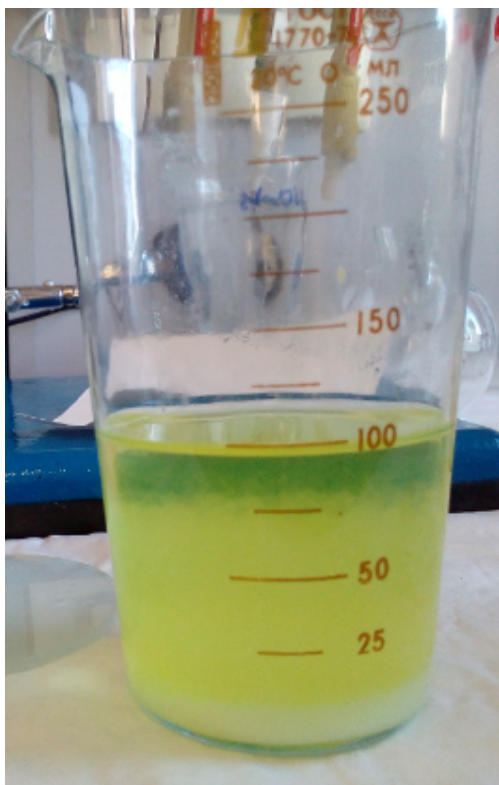
5 – доводим суммарный объем находящихся в стакане компонентов до 500 мл и упариваем на плитке до конечного объема 100 и 50 мл. что соответствует степени упаривания исходного рафината в 100 и 200 раз соответственно.

#### 2.2.5 Синтез боросиликатных стекол

Для синтеза выбранных составов боросиликатных стекол, как это было отмечено выше, был выбран метод жидкого флюсования.

В качестве исходного раствора для получения боросиликатных стекол использовался упрощенный модельный раствор (таблица 6) с различной степенью упаривания.

Внешний вид модельных растворов в зависимости от степени упаривания приведен на рисунке 9.



а) кратность упаривания 100;  
плотность при  $t$ -ре  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $1,25\text{ г/см}^3$

б) кратность упаривания 200;  
плотность –  $1,38\text{ г/см}^3$  при  $t$ -ре  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 9 – Внешний вид модельных растворов в зависимости от степени упаривания

Синтез боросиликатных стекол проводился следующим образом: модельный раствор, приготовленный по указанной в таблице 7 рецептуре, упаривался до конечного объема 50 и 100 мл, что соответствует степени упаривания исходного рафината 200 и 100 соответственно. Затем в стакан с упаренным раствором при постоянном перемешивании добавлялся борсодержащий раствор, содержащий необходимые для получения стекла количества бора и натрия. После этого в полученную смесь небольшими порциями и, так же при постоянном перемешивании, дозирувалось нужное количество бентонита. Степень упаривания рафината при синтезе стекол, выбранных для иммобилизации оксидов рафината, подбиралась из требования получения после смешения с флюсующими добавками жидкотекучего продукта.

Для определения условий получения стеклообразующей пульпы с консистенцией, позволяющей без затруднений осуществить ее дозирование в

плавитель, были проведены соответствующие эксперименты. В этих экспериментах определялись соотношения между жидкой фазой (вода или модельный раствор) и бентонитом, обеспечивающие после смешения получение текучего пастообразного продукта.

Одним из основных критериев при выборе состава флюсующих добавок, пригодных для жидкого флюсования была выбрана растекаемость стеклообразующей пульпы, образующейся после смешения компонентов жидкого флюса с имитатором РАО. Растекаемость подаваемой в плавитель стеклообразующей пульпы должна обеспечить равномерное распределение ее по поверхности находящегося в плавителе расплава и возможность дозирования с помощью шнековых или перистальтических насосов.

Растекаемость стеклообразующей пульпы, приготовленной методом жидкого флюсования, определялась на малом вискозиметре Суттарда (рисунок 10) [6].

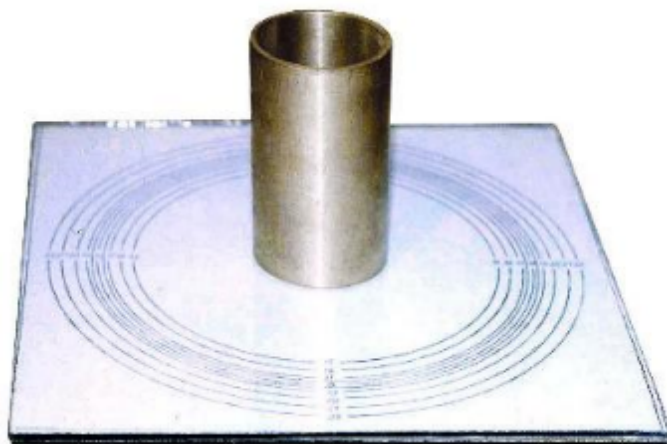


Рисунок 10 – Вискозиметр Суттарда

В качестве приемлемой величины растекаемости использовались значения, которые принимаются при разработке рецептуры цементных компаундов, использующихся при отверждении РАО методом цементирования.

Приемлемыми значениями растекаемости, определяемой с помощью вискозиметра Суттарда, для цементных компаундов приняты величины от 80

до 220 мм. Выбранные значения растекаемости обеспечивают равномерное распределение по объему контейнера (бочки) приготовленного на установке цементирования цементного компаунда.

Результаты определения растекаемости при 20 °С стеклообразующих смесей различного состава представлены на рисунках 11–13.

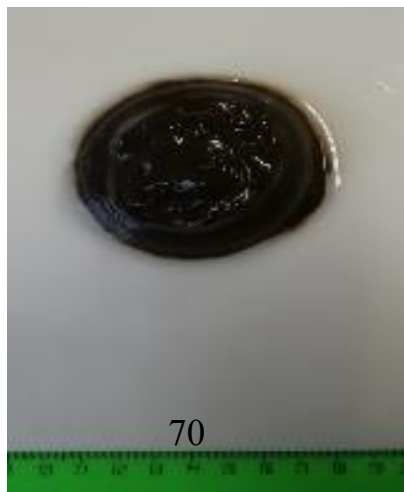


Рисунок 11 – Растекаемость пульпы № 2  
(10 % оксиды + 60 % бентонит + 17,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$  + 12,5 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) при  
степени упаривания 200

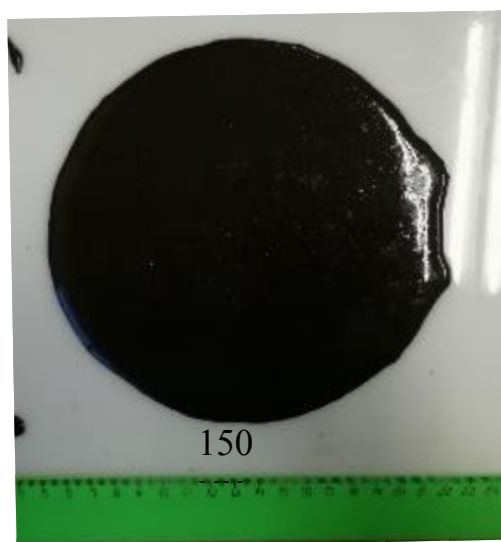


Рисунок 12 – Растекаемость пульпы № 2  
(10 % оксиды + 60 % бентонит + 17,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$  + 12,5 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) при  
степени упаривания 100



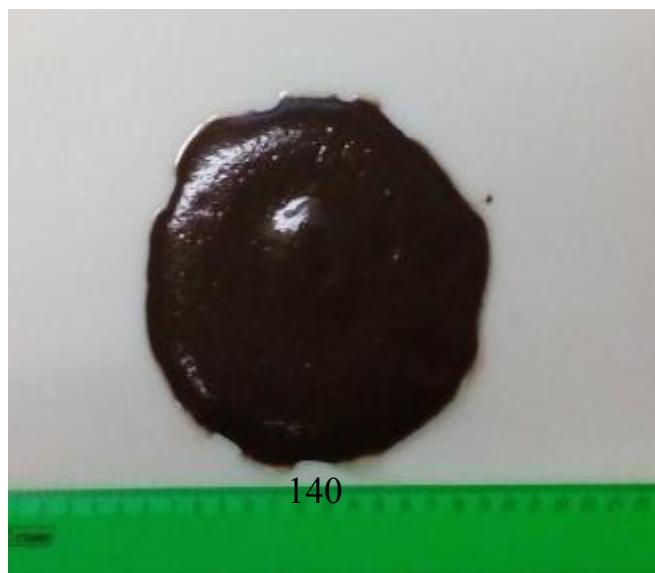
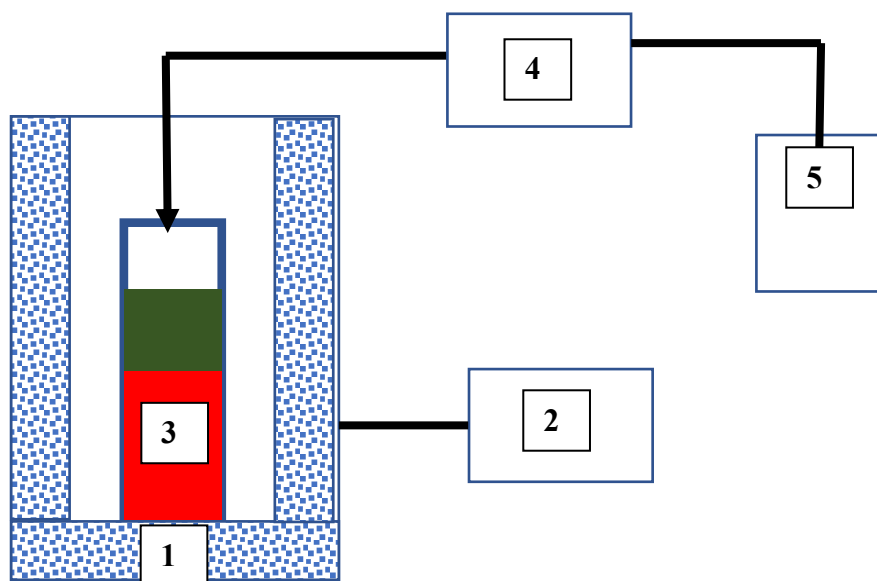


Рисунок 13 – Растекаемость пульпы № 3  
(20 % оксиды рафината + 55 % бентонит + 12,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$  + 12,5  $\text{B}_2\text{O}_3$ )  
при степени упаривания 200

Из приведенных на рисунках 11–13 результатов следует, что для получения жидкотекучего продукта, с учетом воды, вводимой вместе с борсодержащим раствором, необходимая степень упаривания для стекла № 2 не должна превышать 100. При упаривании пульпы в 200 раз для приготовления стекла № 2 конечный продукт характеризуется величиной растекаемости менее 70 мм, что недостаточно для его равномерного распределения по поверхности находящегося в плавителе расплава. При синтезе стекла № 3 для получения жидкотекучей пульпы степень упаривания не должна превышать 200.

Калькуляция компонентов, необходимых для получения жидкотекучей пульпы при остекловывании 10 л рафината, приведена в таблице 10. При приготовлении борсодержащего раствора использовались гидроксид натрия -ГОСТ Р- 55064 -2012 и борная кислота ГОСТ 18704 - 78. При синтезе стеклообразующей пульпы использовалась бентонитовая глина - ТУ 2164-005-04002160-2007.

Для синтеза боросиликатных стекол использовалась лабораторная установка, схема которой представлена на рисунке 9, состоящая из печи сопротивления с силитовыми нагревателями, микропроцессорного регулятора температуры «Термодат-17» и перистальтического насоса «Master Flex».



1 – силикатная печь; 2 – регулятор температуры «Термодат»; 3 – алундовый тигель; 4 – перистальтический насос; 5 – емкость с пульпой.

Рисунок 14 – Лабораторная установка для синтеза стекол

Синтез образцов боросиликатных стекол проводился следующим образом. Алундовый тигель (поз. 3) диаметром 20 и высотой 100 мм помещался в силикатную печь (поз. 1) и нагревался до температуры 1150 °С. Затем в тигель небольшими порциями с помощью насоса (поз. 4) дозирувалась из емкости (поз. 5) стеклообразующая жидкотекучая пульпа. После окончания дозирования температура в силикатной печи с помощью микропроцессорного регулятора (поз. 2) поддерживалась на уровне 1200 °С в течении 1 ч. После окончания времени изотермической выдержки тигель с находящимся в нем стеклом охлаждался со скоростью 5 °С/ч. Указанная скорость охлаждения позволяет предотвратить возможное растрескивание и нарушение монолитности образцов, которые в последующем используются при испытаниях на механическую прочность, оценке гидrolитической устойчивости и однородности образующегося стекла. После охлаждения из полученного цилиндрического слитка стекла с помощью отрезной машины с алмазным диском из нижней и верхней частей слитка отбирались образцы для исследований.

Таблица 10 – Калькуляция компонентов, необходимых для остекловывании 10 л исходного рафината

№ стекл а	Объем упарен- ного рафинат а, мл	Степен ь упари- вания	Содер- жание оксида, г	Содержан ие не прокален- ного бентонита, г	Содержан ие NaOH, г	Содержан ие H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , г	Объем воды для приготовления борсодержаще го раствора, мл	Объем пульп ы, л	Плотност ь пульпы, г/см <sup>3</sup>	Масса стекл а, г
2	100	100	8,39	59,9	18,94	18,58	20	180	1.38	83,9
3	50	200	8,39	27,45	6.76	9.23	20	110	1.27	41,9

## **2.3 Определение физико-химических свойств синтезированных боросиликатных стекол**

Изучение физико-химических свойств боросиликатных стекол проводились с целью оценки соответствия их характеристик принятым в РФ нормативам, регламентирующим требования к отвержденным формам РАО [7, 8].

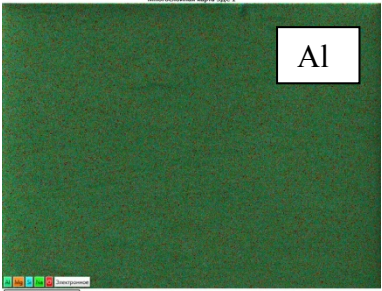
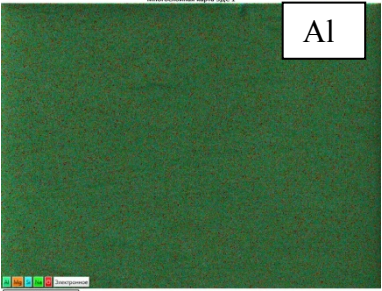
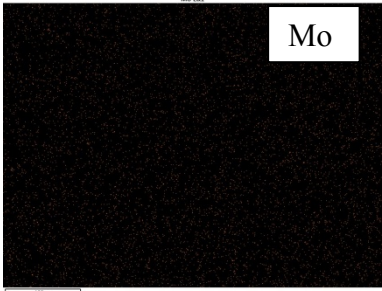

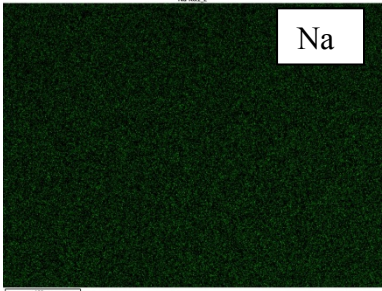
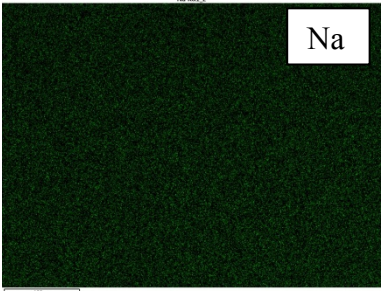
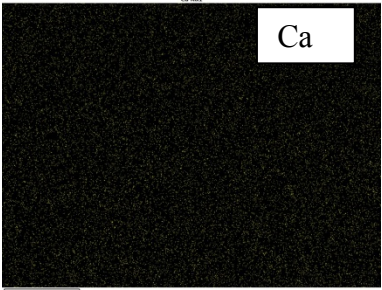
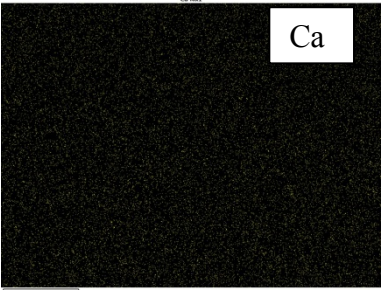
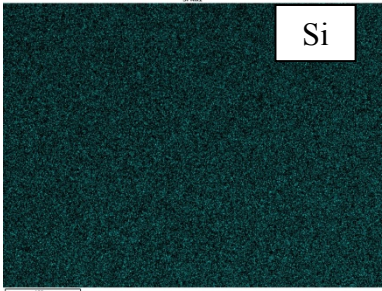
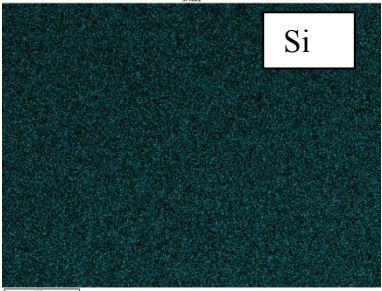
### **2.3.1 Исследования однородности стекла**

Однородность отвержденного материала (по структуре и химическому составу) – обеспечивает постоянство свойств отвержденных РАО по объему блока. Оценка однородности боросиликатных стекол проводилась с применением микрорентгеноспектрального и рентгенофлюоресцентного методов анализа.

Микрорентгеноспектральный анализ проводился на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Sigma HD (внесен в госреестр СИ № 5936-15) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Топография и структура поверхности образцов фиксировалась посредством использования детектора вторичных электронов Эверхарта-Торнли. Рентгенофлюоресцентный анализ проводился на энергодисперсионном рентгенофлуорисцентном спектрометре Shimadzu EDX-800HS (внесен в госреестр СИ № 50284-12).

В таблицах 11 и 12 приведены результаты карттирования поверхности образцов, полученных на лабораторной установке, по содержащимся в боросиликатных стеклах компонентам.

Таблица 11 – Результаты картрирования поверхности стекла № 2

Верхняя часть образца	Нижняя часть образца
<div><div>Микроскопная карта ZBC 1</div><div><div>Al</div></div></div>	<div><div>Микроскопная карта ZBC 1</div><div><div>Al</div></div></div>
<div><div>Mo Lα1</div><div><div>Mo</div></div></div>	<div><div>Mo Lα1</div><div><div>Mo</div></div></div>
<div><div>Na Kα1, 2</div><div><div>Na</div></div></div>	<div><div>Na Kα1, 2</div><div><div>Na</div></div></div>
<div><div>Ca Kα1</div><div><div>Ca</div></div></div>	<div><div>Ca Kα1</div><div><div>Ca</div></div></div>
<div><div>Si Kα1</div><div><div>Si</div></div></div>	<div><div>Si Kα1</div><div><div>Si</div></div></div>

Продолжение таблицы 11

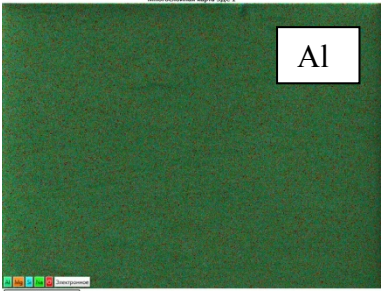
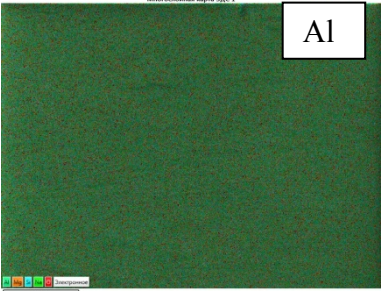
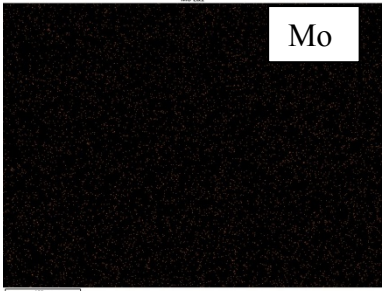

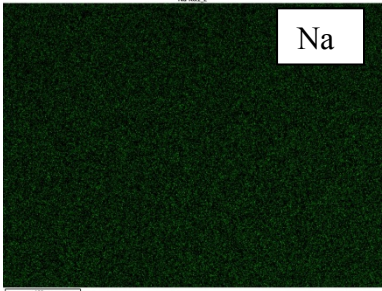
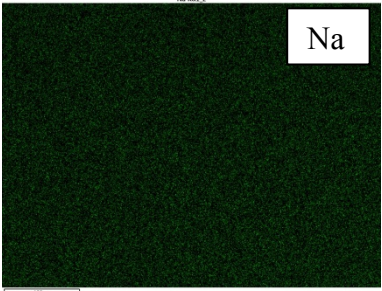
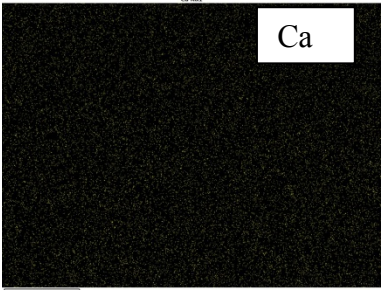
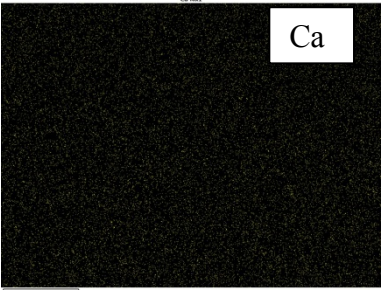
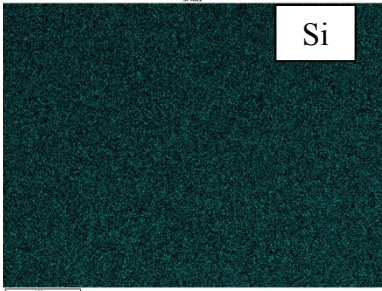
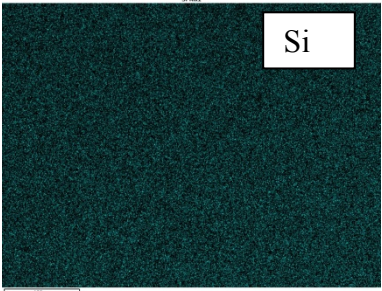
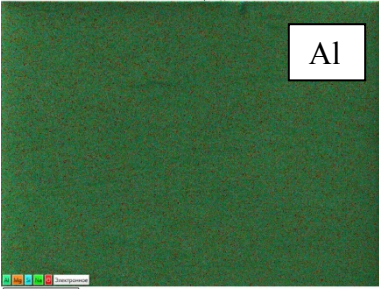
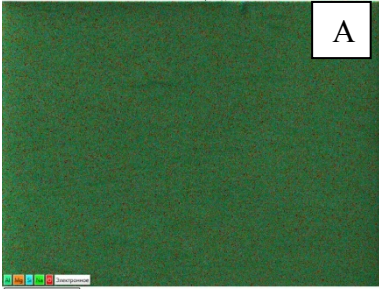
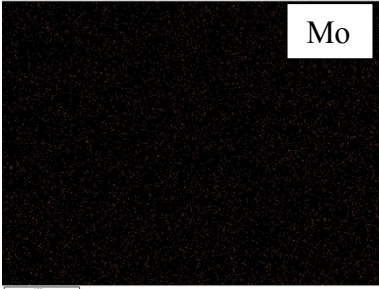
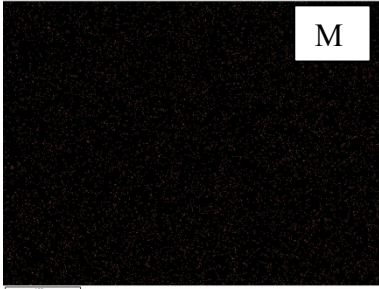
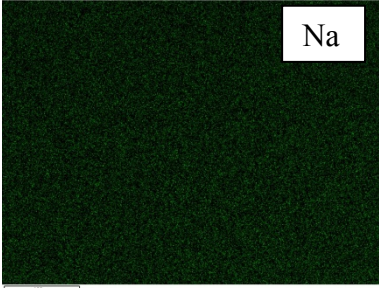
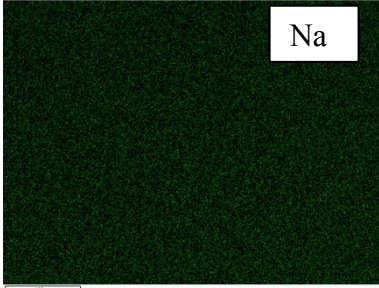
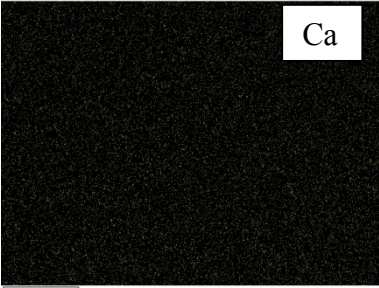
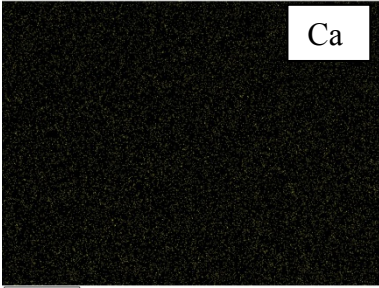
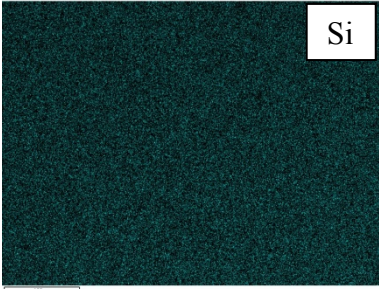
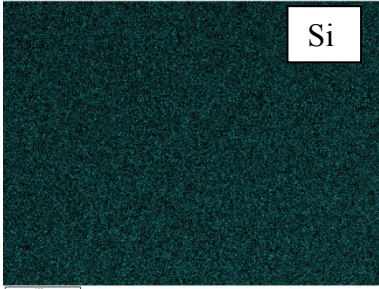
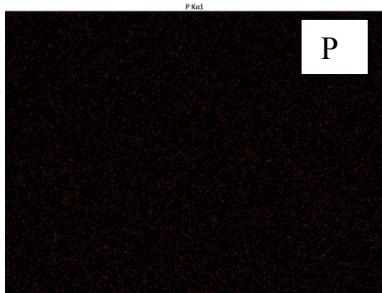
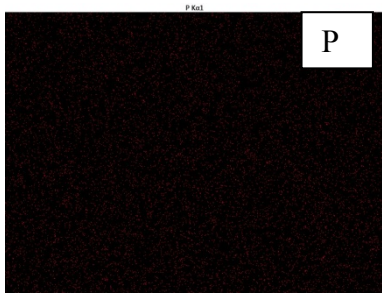
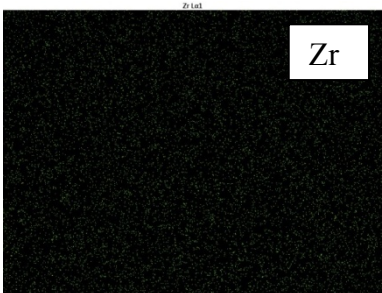
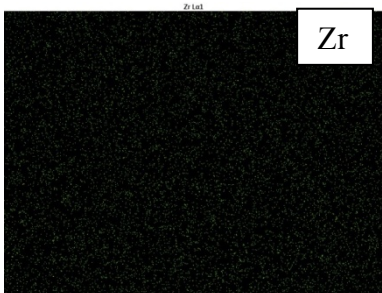
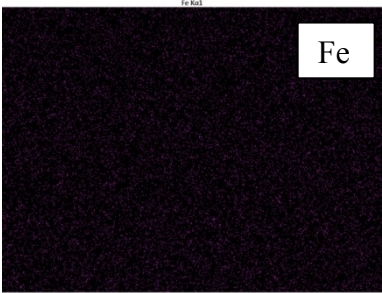
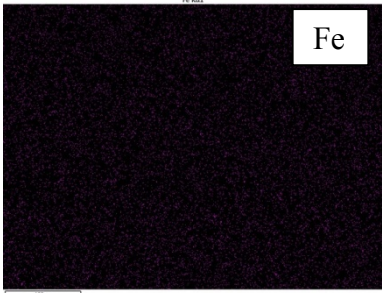


Верхняя часть образца	Нижняя часть образца
<div><div>Микроскопная карта ZBC 1</div><div><div>Al</div></div></div>	<div><div>Микроскопная карта ZBC 1</div><div><div>Al</div></div></div>
<div><div>Mo Lα1</div><div><div>Mo</div></div></div>	<div><div>Mo Lα1</div><div><div>Mo</div></div></div>
<div><div>Na Kα1, 2</div><div><div>Na</div></div></div>	<div><div>Na Kα1, 2</div><div><div>Na</div></div></div>
<div><div>Ca Kα1</div><div><div>Ca</div></div></div>	<div><div>Ca Kα1</div><div><div>Ca</div></div></div>
<div><div>Si Kα1</div><div><div>Si</div></div></div>	<div><div>Si Kα1</div><div><div>Si</div></div></div>



Таблица 12 Результаты картрирования поверхности стекла № 3

Верхняя часть образца	Нижняя часть образца
<div>Многоканальная карта ЭДС 1</div>  <div>Al</div>	<div>Многоканальная карта ЭДС 1</div>  <div>A</div>
<div>Mo Lα1</div>  <div>Mo</div>	<div>Mo Lα1</div>  <div>M</div>
<div>Na Kα1,2</div>  <div>Na</div>	<div>Na Kα1,2</div>  <div>Na</div>
<div>Ca Kα1</div>  <div>Ca</div>	<div>Ca Kα1</div>  <div>Ca</div>
<div>Si Kα1</div>  <div>Si</div>	<div>Si Kα1</div>  <div>Si</div>

Продолжение таблицы 12

Верхняя часть образца	Нижняя часть образца
	
	
	
	

Полученные методом сканирующей электронной микроскопии результаты (таблицы 11 и 12) свидетельствуют о равномерном распределении по объему стеклоблока основных компонентов, входящих в состав боросиликатных матриц.

Результаты элементного анализа различных участков образцов боросиликатных стекол, полученные методом рентгенофлуоресцентного анализа, приведены в таблицах 11 и 12.



Таблица 11 – Результаты элементного анализа стекла № 2

Компонент	стекло № 2 - низ	стекло № 2 - верх
SiO <sub>2</sub>	43,5	44,7
Na <sub>2</sub> O	26,3	25,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,8	14,1
MgO	4,7	5,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	3,9
CaO	2,4	2,1
K <sub>2</sub> O	1,6	1,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5	1,3
UO <sub>2</sub>	1,1	0,98
Cl	0,06	0,05
ZrO <sub>2</sub>	0,06	0,07
MoO <sub>3</sub>	0,15	0,17
Примечание - Расчетное значение концентраций основных компонентов стекла, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 41,0; Na <sub>2</sub> O – 24,3; K <sub>2</sub> O – 1,5; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 9,9; Ca,Mg)O – 3,8; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,8; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 1,14; UO <sub>2</sub> – 1,1; ZrO <sub>2</sub> -0,07; MoO <sub>3</sub> – 0,07; NaCl -0,31; NaF – 0,23; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12,5;		

Таблица 12 – Результаты элементного анализа стекла № 3

Компонент	стекло № 3 - низ	стекло № 3 - верх
SiO <sub>2</sub>	36,3	38,1
Na <sub>2</sub> O	32,1	31,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,6	12,3
MgO	4,8	4,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	3,5
CaO	3,3	3,8
K <sub>2</sub> O	2,3	1,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,9	2,7
UO <sub>2</sub>	1,8	1,9
Cl	0,05	0,06
ZrO <sub>2</sub>	0,11	0,13
MoO <sub>3</sub>	0,13	0,15
Примечание - Расчетное значение концентраций основных компонентов стекла, мас. %: SiO <sub>2</sub> – 37,6; Na <sub>2</sub> O – 24,98; K <sub>2</sub> O – 1,4; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 9,6; (Ca,Mg)O – 3,9; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,4; P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 2,28; UO <sub>2</sub> – 2,2; ZrO <sub>2</sub> -0,14; MoO <sub>3</sub> – 0,14; NaCl -0,6; NaF – 0,46; B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -12,5		

Необходимо отметить, что в приведенных в таблицах 13 и 14 результатах рентгенофлюоресцентного анализа отсутствуют данные, характеризующие содержание в стекле бора. Это обстоятельство связано с ограничениями, заложенными в теоретических основах рентгеноспектральных методов анализа, которые не позволяют анализировать химические элементы с атомной массой менее 12.

Приведенные в таблицах 13 и 14 результаты элементного анализа, полученные с помощью рентгенофлюоресцентного анализа, несмотря на указанные выше ограничения, также подтвердили равномерность распределения компонентов, входящих в состав боросиликатной матрицы. Следует также отметить отсутствие в боросиликатных стеклах хлора и фтора, что, очевидно, связано с их уносом в процессе упаривания азотнокислого рафината.

### **2.3.2 Механическая прочность**

Механическая прочность матриц обеспечивает сохранность формы при транспортировании, хранении и захоронении.

Прочностью называется свойство материалов противостоять разрушению при воздействии внешних нагрузок. Характеристикой механической прочности является предел прочности – максимальное механическое напряжение, вызывающее разрушение образца под действием статической нагрузки.

Отвержденные формы отходов должны иметь достаточную прочность на сжатие, чтобы избежать разрушения во время манипулирования, перевозки и временного хранения, а в условиях захоронения сохранялась их физическая целостность.

Определение механической прочности проводилось в соответствии с ГОСТ 310.4-81 [6] на испытательной машине LFM-20 фирмы Walter+Dai AG (внесена в Госреестр СИ № 45797-10).

Для измерения предела прочности исследуемый образец с определенной

площадью поверхности подвергается постепенной и равномерной нагрузке (сила  $F$ ), величина которой отображается на входящих в состав испытательной машины манометрах. В момент разрушения образца значение силы  $F$  резко падает. Последнее максимальное значение силы  $F$  перед снижением величины считается пределом прочности данного образца.

При испытаниях механической прочности использовались цилиндрические образцы диаметром 20 и высотой 45 мм. Результаты испытаний механической прочности образцов приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты испытаний механической прочности

Тип образца	Результаты параллельных замеров, МПа		Среднее, МПа
Стекло № 2	38,5	44,1	38,5
Стекло № 3	48,6	54,4	48,6

### 2.3.3 Гидролитическая устойчивость

Тестирование на гидролитическую устойчивость боросиликатных стекол проводилось для оценки выхода из них радионуклидов и токсичных веществ в результате контакта с водой.

Для оценки качества стекла были проведены испытания гидролитической устойчивости. Гидролитическая устойчивость определялась по скорости выщелачивания ионов Na и U при его контакте образцов стекла с дистиллированной водой при комнатной температуре.

Испытания химической устойчивости проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 52126-2003 [7].

Скорость выщелачивания отдельных радионуклидов (или их смеси)  $R_n$ , г/(см<sup>2</sup>·сут) вычисляют по формуле

$$R_n^i = \frac{a_n^i}{A_0^i S t_n}, \quad (7)$$

где  $a_i$  - активность (Бк) или масса (г) отдельного нуклида (или их смеси),  
выщелоченного за данный интервал времени;

$A_0$  - удельная активность (Бк/г) или массовая концентрация (г/г) нуклида  
(или их смеси) в исходном образце;

$S$  - площадь открытой геометрической поверхности образца,  $\text{см}^2$ ;

$t_n$  - продолжительность  $i$ -го периода выщелачивания, сутки.

В качестве аппаратуры для определения концентраций нуклидов в контактной воде использовались методы пламенной (атомно-абсорбционный спектрофотометр Analytik Jena AA-350, внесен в госреестр СИ № 5936-15) и ICP спектроскопии (Analytik Jena Plasma Quant, внесен в госреестр СИ № 64852-16).

Результаты, полученные в результате проведения испытаний гидролитической устойчивости образцов боросиликатных стекол, приведены в таблице 14 и 15.

Таблица 14 – Результаты испытаний гидролитической устойчивости по натрию

Продол- житель- ность контакта с водой, сут.	Стекло № 2			Стекло № 3		
	Скорость выщелачивания Na, г/( $\text{см}^2$ сут)			Скорость выщелачивания Na, г/( $\text{см}^2$ сут)		
	Образец 1	Образец 2	Среднее	Образец 1	Образец 2	Среднее
1	2,59E-05	1,13E-05	1,85 E-05	1,83E-05	3,01E-05	2,42E-05
3	3,79E-06	1,88E-06	2,83E-06	4,23E-06	6,59E-06	5,34 E-06
7	2,85E-06	1,42E-06	2,13E-06	3,19E-06	5,19E-06	4,19 E-06
10	2,10E-06	1,91E-06	2,02E-06	2,32E-06	3,77E-06	3,04 E-06
14	1,34E-06	0,88E-06	1,12E-06	1,49E-06	2,39E-06	1,94 E-06
21	0,88E-06	0,56E-06	0,721E-06	1,14E-06	1,83E-06	1,48 E-06
28	1,13E-06	0,78E-06	0,951E-06	1,42E-06	1,14E-06	1,28 E-06

Таблица 15 – Результаты испытаний гидролитической устойчивости по урану

Продол- житель- ность контакта с водой, сут.	Стекло № 2			Стекло № 3		
	Скорость выщелачивания U, г/(см <sup>2</sup> сут)			Скорость выщелачивания U, г/(см <sup>2</sup> сут)		
	Образец 1	Образец 2	Среднее	Образец 1	Образец 2	Среднее
1	1,3 E-06	1,1 E-06	1,2 E-06	1,8E-06	1,5 E-06	1,7 E-06
3	3,7E-07	4,4 E-07	4,1 E-07	4,2E-07	5,5-07	4,8 E-07
7	2,7 E-07	4,3 E-07	3,5 E-07	3,2E-07	2,9E-07	2,6 E-07
10	1,9 E-07	2,9 E-07	2,4 E-07	2,8-07	2,5E-07	2,1 E-07
14	1,7 E-07	1,4 E-07	1,6 E-07	2,1E-07	1,9E-07	1,6 E-07
21	1,2 E-07	0.6 E-07	0,9 E-07	1,5E-07	1,7E-07	1,2 E-07
28	0,9 E-07	0.5 E-07	0,7 E-07	1,2E-07	0,9E-07	1,1 E-07

Анализ результатов, представленных в таблицах 16 и 17 показывает, что скорость выщелачивания Na в установившемся режиме на 28 сутки контакта с водой составляет величину  $1,0 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Скорость выщелачивания U в установившемся режиме на 28 сутки контакта с водой составляет величину  $1,0 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). Полученные значения соответствует принятым в РФ критериям качества, предъявляемым к величине скорости выщелачивания нуклидов из матричных материалов, содержащих РАО [9, 10].

### 2.3.4 Вязкость расплавов

Измерения вязкости расплавов проводилось с помощью вибрационного вискозиметра, принцип работы которого основан на преобразовании амплитуды колебаний датчика, помещенного в расплавленный материал, в соответствующий электрический сигнал [11].

Градуировка вискозиметра выполнялась по эталонным жидкостям фирмы “Cannon Instrument company” (США) в интервале значений вязкости от

5 до 100 дПа·с. Для нагрева расплавов в процессе измерения вязкости использовалась печь сопротивления с силитовыми нагревателями (SiC). Температура в печи поддерживалась с точностью  $\pm 5$  °С при помощи тиристорного регулятора температуры «Термодат».

На рисунке 10 приведены данные по вязкости расплавов боросиликатных стекол.

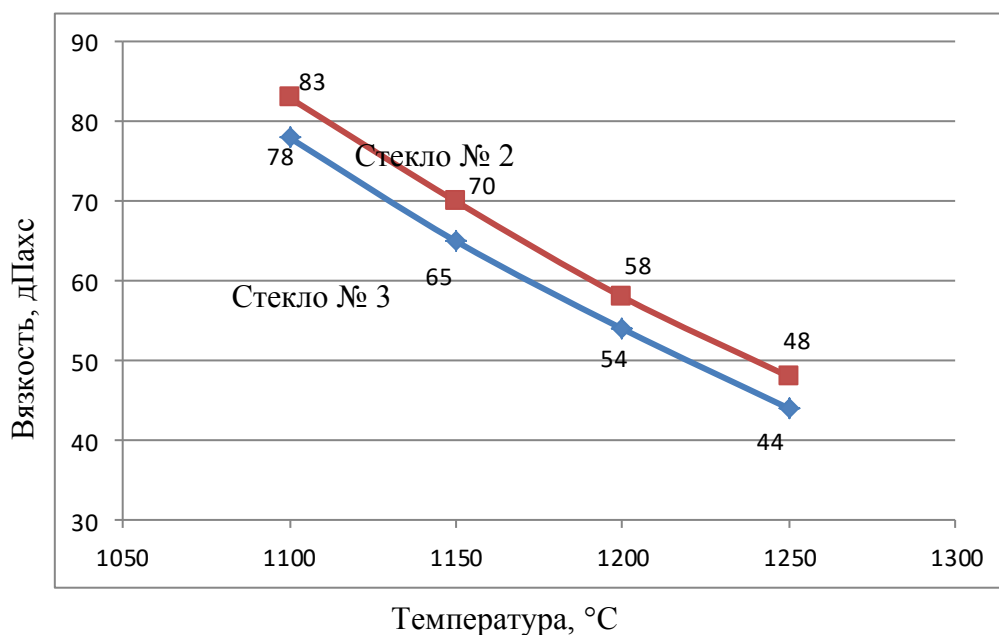


Рисунок 15– Зависимость вязкости расплавов стекол от температуры

Вязкость расплавов боросиликатных стекол в диапазоне температур 1150 – 1200 °С составляет величину  $\approx 60$  дПа·с, что не превышает принятого в стекольной промышленности значения не более 100 дПа·с.

Вязкость расплавов менее 100 дПа·с сокращает время, необходимое для осветления стекломассы (удаление газообразных включений) и не вызывает затруднений при ее сливе из плавителя.

Помимо этого, опыт эксплуатации на ПО «Маяк» промышленных электропечей для остекловывания ВАО показал, что оптимальный интервал вязкости расплава стекол перед его сливом в бидоны лежит в интервале от 25 до 100 дПа·с.

## **2.4 Оценка соответствия качества полученных стекол нормативным документам**

При оценке соответствия качества боросиликатных стекол, выбранных в качестве матриц для иммобилизации рафинатов от экстракционного аффинажа регенерированного урана, использовались основные положения, содержащиеся в Федеральных нормах и правилах в области использования атомной энергии [9, 10].

Согласно этим нормам при переработке РАО методом отверждения должны учитываться:

- физические и химические характеристики РАО;
- свойства нерадиоактивного материала, используемого для иммобилизации ЖРО или радиоактивных веществ в монолитную структуру (матричного материала);
- предполагаемый способ хранения, транспортирования и захоронения кондиционированных РАО;
- критерии приемлемости РАО для захоронения;
- технологические параметры процессов отверждения ЖРО методами цементирования, битумирования, включения в полимерную матрицу и остекловывания должны обеспечивать получение гомогенных компаундов (матричных материалов с включенными в них радиоактивными веществами) с равномерным распределением радионуклидов по объему.
- технологические процессы отверждения ЖРО должны обеспечивать получение продуктов с показателями качества, установленными требованиями безопасности.

В настоящее время показатели качества для боросиликатных стеклоподобных матриц находятся в стадии разработки. Проектные значения нормативных требований к боросиликатным стекам представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Нормативные требования к боросиликатным стеклоподобным матрицам (имеют статус проекта) [12]

Показатель качества	Допустимые значения
<p>Состав кондиционированных РАО:</p> <p>массовая доля <math>\text{Na}_2\text{O}</math> и оксидов одно-валентных нуклидов;</p> <p>массовая доля <math>\text{SiO}_2</math> и других стекло-образователей;</p> <p>массовая доля <math>\text{B}_2\text{O}_3</math>;</p> <p>массовая доля оксидов;</p> <p>многовалентных нуклидов, в том числе: массовая доля трансурановых элементов;</p> <p>количество альфа-излучателей</p>	<p>Не более 24 мас. %</p> <p>Не менее 45 мас. %</p> <p>Не более 14 мас. %</p> <p>Не более 10 мас. %</p> <p>Не более 0,6 мас. %</p> <p>Не более 0,6 мас. %</p>
Однородность	Равномерность состава блока по макро-компонентам в пределах $\pm 10$ %; отсутствие выделения дисперсных фаз для альфа-излучателей
Тепловыделение	Менее $26 \text{ кВт} / \text{м}^3$
Водоустойчивость (скорость выщелачиваемости радионуклидов по $^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ , $^{239}\text{Pu}$ )	$^{137}\text{Cs}$ : $10^{-5} - 10^{-6} \text{ г} / (\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ ; $^{90}\text{Sr}$ : $10^{-5} - 10^{-6} \text{ г} / (\text{см}^2 \cdot \text{сут})$ ; $^{239}\text{Pu}$ : $10^{-7} \text{ г} / (\text{см}^2 \cdot \text{сут})$
Термическая стойкость	Отсутствие изменений структуры и водо-устойчивости в результате хранения при температуре до $550^\circ\text{C}$
Радиационная стойкость	<p>Неизменность структуры и водо-устойчивости при воздействии ионизирующего излучения, обусловленного радиоактивным содержимым, но не менее: дозы <math>10^9</math> Гр (по бета-, гамма-излучению);</p> <p><math>10^{18} - 10^{19} \alpha</math>-распадов/<math>\text{см}^3</math></p>
<p>Механическая прочность:</p> <p>прочность на сжатие;</p> <p>прочность на изгиб;</p> <p>модуль Юнга</p>	<p><math>(0,9 - 1,3) \text{ кгс} / \text{мм}^2</math>;</p> <p><math>(0,9 - 1,3) \times 10^7 \text{ Н} / \text{м}^2</math>;</p> <p><math>(4,1 - 4,7) \text{ кгс} / \text{мм}^2</math>;</p> <p><math>(4,1 - 4,7) \times 10^7 \text{ Н} / \text{м}^2</math>.</p> <p>Более <math>5400 \text{ кгс} / \text{мм}^2</math></p> <p>(более <math>5,4 \times 10^{10} \text{ Н} / \text{м}^2</math>)</p>



Теплофизические показатели: коэффициент термического расширения; коэффициент теплопроводности	Не более $9 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ; Изменения в пределах $1 - 2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ в интервале температур от $+20^\circ\text{C}$ до $+500^\circ\text{C}$
Газовыделение	Отсутствует

РАО, образующиеся при экстракционном аффинаже регенерированного урана марки «РТ», по радионуклидному составу относятся к категории САО. Тепловыделение остеклованных РАО незначительно, расчетное значение тепловыделения остеклованных РАО составляет величину менее  $100 \text{ Вт/м}^3$ . Оценка термической стойкости и определение теплофизических констант в рамках настоящей работы не проводились. Проведенные в АО «ВНИИНМ» исследования по определению физико-химических характеристик боросиликатных стекломатриц составов аналогичных использованным в настоящей работе [13 - 15] показывают сохранение гидролитической устойчивости и структуры стекол вплоть до  $580^\circ\text{C}$ , коэффициент теплопроводности составляет величину  $0,7 - 1,4 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , коэффициент термического расширения – менее  $8 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ . Скорость выщелачивания стронция из боросиликатных стекол –  $0,2 - 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$ . На основании близости химических составов боросиликатных стекол, содержащих примеси оксидов рафината к приведенным в литературе [16] рецептурам, можно утверждать, что теплофизические константы будут соответствовать литературным данным и, соответственно, принятым допустимым значениям.

В таблице 17 представлены результаты сравнение нормативных показателей с характеристиками боросиликатных стекол, содержащих примеси оксидов рафината экстракционного аффинажа регенерированного урана марки «РТ».

Таблица 17 – Сравнение нормативных показателей с характеристиками боросиликатных стекол, содержащих примеси оксидов рафината

Показатели качества в соответствии с НП-019-15	Допустимые значения	Показатели боросиликатных стекол
1	2	3
Однородность	Равномерность состава блока по макрокомпонентам в пределах $\pm 10\%$ и отсутствие выделения дисперсных фаз	Подтверждена методами сканирующей электронной микроскопии и результатами рентгено-флюоресцентный анализа
Тепловыделение	Менее 5 кВт /м <sup>3</sup>	Несущественно (менее 100 Вт/ м <sup>3</sup> )
Водоустойчивость (скорость выщелачивания радионуклидов по <sup>137</sup> Cs, <sup>90</sup> Sr, <sup>239</sup> Pu)	<sup>137</sup> Cs: 10-5 - 10-6 г/(см <sup>2</sup> ·сут); <sup>90</sup> Sr: 10-6 г/(см <sup>2</sup> ·сут); <sup>239</sup> Pu: 10-7 г/(см <sup>2</sup> ·сут)	Скорость выщелачивания менее 1,0·10-6 г/(см <sup>2</sup> ·сут) для Na (аналог Cs) и 1,0·10-7 г/(см <sup>2</sup> ·сут) для U (аналог Pu) Скорость выщелачивания Sr - 0,2 – 1,3·10-6 г/(см <sup>2</sup> ·сут) (результаты ранее проведенных исследований)
Термическая стойкость	Отсутствие изменений структуры и водостойкости в результате хранения при температуре до 550 °С.	Сохранение гидролитической устойчивости и структуры стекол вплоть до 580 °С
Радиационная стойкость	Неизменность структуры и водостойкости при значениях дозы 108 Гр (по бета-, гамма-излучению);	Не более 1015 альфа-расп./см <sup>3</sup> за 100 тыс. лет

	1018 - 1019 альфа – расп./см <sup>3</sup>	
Механическая прочность: - прочность на сжатие	8,8 - 12,7 МПа;	38 - 48 МПа
Газовыделение	Отсутствует	Отсутствует
Теплофизические константы:		Результаты ранее проведенных исследова-ний:
Коэффициент термического расширения, 1/ °С	(8 -15)·10 <sup>6</sup> ;	Коэффициент терми- ческого расширения – менее 8×10 <sup>-6</sup> 1/ °С.
Коэффициент теплопровод-ности в интервале темпера-тур от 20 до 500 °С, Вт/(м·К)	изменения в пределах 0,7 - 1,6 в интервале температур от 20 до 500 °С	Коэффициент теплопро-водности составляет величину 0,7 – 1,4 Вт/м·К

Из результатов проведенной в таблице 17 оценки следует, что физико - химические свойства боросиликатных стекол, выбранных для иммобилизации рафината от экстракционной переработки урана, соответствуют принятым в РФ допустимыми значениями нормированных показателей.

## **Глава 3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

### **3.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

В данной научно-исследовательской работе рассмотрена разработка состава стеклоподобной матрицы для включения радиоактивных отходов от переработки уранового регенерата. Представлены результаты исследований по подбору состава композиции стекломатрицы для включения компонентов ЖРО, образующихся в результате экстракционного аффинажа регенерированного урана марки «РТ»; синтезу тестовых образцов остеклованных РАО из имитаторов, моделирующих состав ЖРО; результаты исследования образцов остеклованных имитаторов РАО и их проверке на соответствие действующим требованиям нормативной документации (НП-019-15).

Можно привести несколько примеров заинтересованных в этой области исследований предприятий:

- АО «СХК»
- ПО «Маяк»

### **3.2 Анализ конкурентных технических решений**

Основными конкурентами боросиликатных стекол являются: фосфатные стекла из-за достаточно низкой температуры плавления (900°C), позволяющей уменьшить унос летучих компонентов, упрощенной дозировки высокоактивных отходов и флюсующих добавок, достаточно высокой растворимости в них некоторых компонентов отходов. Основными недостатками данного конечного продукта являются: низкий уровень включения оксидов отходов (несколько масс.%), высокая коррозионная агрессивность расплава, расстекловывание в области 400-500°C, приводящее к ухудшению свойств продукта.

Боросиликатные стекла менее коррозионно агрессивны по сравнению с фосфатными и имеют большую температуру расстекловывания. Однако в

процессе их получения требуется повышенная температура (от 1100 до 1500°C).

Получаемые стекла с ядерными отходами, как боросиликатные, так и фосфатные - исключительно стойки. В таблице 1 показаны основные параметры боросиликатных и фосфатных стекол, иммобилизующих ядерные отходы. Один из наиболее важных параметров, характеризующих надежность иммобилизации радионуклидов из отходов – нормализованная скорость выщелачивания, NR. Измеряется NR в единицах веса (г) с единицы площади стекла (см<sup>2</sup>) в единицу времени (сутки) - г/см<sup>2</sup> сутки. NR для стекол с отходами весьма мала. Реальная скорость выщелачивания на самом деле значительно меньше, поскольку определяется нормализованной скоростью умноженной на относительную концентрацию радионуклидов в стекле, которая значительно (на порядки величины) меньше единицы. На измерение NR существуют международные стандарты, среди которых наиболее часто применяется стандарт МАГАТЭ ISO6961.

Таблица 18 – Свойства стекол с РАО

Плотность стекла, г/см <sup>3</sup> <i>Density, g/cm<sup>3</sup></i>	Прочность на сжатие, МПа <i>Compression strength, MPa</i>	NR, 10 <sup>-6</sup> г/см <sup>2</sup> сутки <i>NR, 10<sup>-6</sup> g/cm<sup>2</sup>day</i>	Термо- устойчивость, °C <i>Thermal resistance, °C</i>	Удельная теплоемкость, кДж/кг*град <i>Specific heat, kJ/kg*degree</i>	Теплопроводность, W/m*град <i>Thermal conductivity, W/m*degree</i>	Коэфф. терм. рас- ширения, 1/град <i>Thermal expansion coefficient, 1/degree</i>
Боросиликатные стекла / <i>Borosilicate glasses</i>						
2,7	22-54	Na: 0,9; Cs: 0,3; Sr: 0,2	550	0,71	1,17	8 *10 <sup>-6</sup>
Фосфатные стекла / <i>Phosphate glasses</i>						
2,6	9-14	Na: 0,8; Cs: 1,1; Sr: 0,4	450	0,96	0,74	1,5 *10 <sup>-6</sup>

### 3.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Проведем SWOT-анализ состава разработанного состава боросиликатной стекломатрицы. Результаты первого этапа, а именно описание сильных и слабых сторон проекта и выявленные возможности, и угрозы для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде, приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Матрица SWOT

	<b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b> С1. Актуальность НИР С2. Долгий срок эксплуатации	<b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b> Сл1. Опытное оборудование не является ядерно-безопасным
<b>Возможности:</b> В1. Проведение дальнейших исследований и открытие новых перспектив В2. Усовершенствование состава В3. Сотрудничество с научными исследовательскими центрами и зарубежными компаниями	Проведение дальнейших исследований и открытие новых перспектив, по усовершенствованию установки и сотрудничеству с научными исследовательскими центрами могут способствовать выше перечисленные сильные стороны НИП.	Анализ показывает, что создание рынка повлияет на появление дополнительного спроса, который может существенно улучшить сложное финансовое положение и повысить интерес компаний
<b>Угрозы:</b> У1. Появление более актуальных составов	Угрозы слабо влияют на сильные стороны проекта, так как присутствует возможность его усовершенствования и проведения новых опытов.	

По результатам SWOT-анализа делаем вывод о том, что преимущества разрабатываемой технологии преобладают над её недостатками. Сильные стороны проекта могут понизить процент угроз исследования.

### 3.4 Планирование научно-исследовательских работ

#### 3.4.1 Структура работ в рамках научного исследования

Таблица 20 – Перечень этапов работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель темы
Выбор направления исследований	2	Подбор материалов по теме	Руководитель
	3	Выбор направления исследований	Руководитель
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Изучение материалов и литературы	Руководитель, студент
	6	Расчет	Руководитель, студент
	7	Исследование опытных образцов	Руководитель, студент
	8	Сопоставление результатов расчета с паспортными данными	Руководитель, студент
	9	Анализ и обработка полученных результатов	Руководитель, студент
Обобщение и оценка результатов	10	Оценка эффективности полученных результатов	Студент

#### 3.4.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости  $t_{ожі}$  используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5},$$

где  $t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы чел.-дн.;

$t_{\min i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

$$t_{\text{ож1}} = \frac{3 \cdot 5 + 2 \cdot 8}{5} = 6,2 \text{ дн.}$$

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{p_i} = \frac{t_{\text{ож}i}}{Ч_i},$$

где  $T_{p_i}$  – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{\text{ож}i}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.

$Ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

$$T_{p_i} = \frac{6,2}{1} = 6,2 \text{ раб.дн.}$$

### 3.4.3 Разработка графика проведения научного исследования

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.



Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}},$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}},$$

где  $T_{\text{кал}}$  – количество календарных дней в году; 365

$T_{\text{вых}}$  – количество выходных дней в году; 104

$T_{\text{пр}}$  – количество праздничных дней в году; 14

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе  $T_{ki}$  округлены до целого числа.

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} \approx 1.48$$

Таблица 21 – Временные показатели проведения научного исследования

Этап	Трудоёмкость работ			Исполнители	Длительность работ в рабочих днях $T_{pi}$	Длительность работ в календарных днях $T_{ki}$
	$t_{\min}$ , чел-дни	$t_{\max}$ , чел-дни	$t_{\text{ожид}}$ , чел-дни			
1	5	8	6,2	Руководитель	6,2	10
2	10	14	11,6	Студент	11,6	18
3	3	5	3,8	Студент	3,8	6
4	5	7	5,8	Студент	5,8	9
5	1	3	1,8	Руководитель, студент	0,9	2
6	14	20	16,4		8,2	13

7	5	7	5,8		2,9	5
8	3	5	3,8	Руководитель, студент	1,9	3
9	5	8	6,2		3,1	5
10	1	3	1,8	Студент	0,9	2
Итого:			64		14,6/30,5	73

### Диаграмма Ганта (приложение)

#### 3.4.4 Бюджет научно-технического исследования

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- затраты научные и производственные командировки;
- контрагентные расходы;
- накладные расходы.

#### 3.4.5 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m \Pi_i \cdot N_{\text{расх}i},$$

где  $m$  – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{\text{расх}i}$  – количество материальных ресурсов  $i$ -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м<sup>2</sup> и т.д.);

$\Pi_i$  – цена приобретения единицы  $i$ -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м<sup>2</sup> и т.д.);

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Значения цен на материальные ресурсы могут быть установлены по данным, размещенным на соответствующих сайтах в Интернете предприятиями-изготовителями (либо организациями-поставщиками).

Величина коэффициента ( $k_T$ ), отражающего соотношение затрат по доставке материальных ресурсов и цен на их приобретение, зависит от условий договоров поставки, видов материальных ресурсов, территориальной удаленности поставщиков и т.д. Транспортные расходы принимаются в пределах 15-25% от стоимости материалов. Материальные затраты, необходимые для данной разработки, заносятся в таблицу 22.

Таблица 22 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, руб.
Ручка	шт	2	15	30
Бумага для печати	шт	1	300	300
Итого				330

### 3.4.6 Амортизация оборудования

В данном пункте рассчитывается амортизация компьютерного оборудования и принтеров, необходимых в исследовательской работе.

Расчет амортизации проводился следующим образом:

$$H_A = \frac{1}{n} = \frac{1}{5} = 0,2,$$

где  $H_A$  – норма амортизации;

$n$  – срок полезного использования в количествах лет;

$$A = \frac{H_A I}{12} \cdot m = \frac{0,2 \cdot 40000}{12} \cdot 4 = 660 \text{ руб.},$$

где  $I$  – итоговая сумма в руб.;

$m$  – время использования в месяцах;

Результаты расчета амортизации используемой техники  
представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Расчет амортизации компьютерного оборудования

№	Наименование изделия	Кол-во единиц изделия	Цена единицы изделия, руб.	Общая стоимость изделия, руб.
1	Компьютерное оборудование	1	40000	40000
Норма амортизации	20 %			
Амортизация	660 руб.			

### 3.4.7 Основная заработная плата исполнителей темы.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НТИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$З_{\text{зп}} = З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}},$$

где  $З_{\text{осн}}$  – основная заработная плата;

$З_{\text{доп}}$  – дополнительная заработная плата;

Основную заработную плату руководителя НИР можно рассчитать по следующей формуле:

$$З_{\text{осн}} = З_{\text{дн}} \cdot T_p,$$

где  $З_{\text{осн}}$  – основная заработная плата одного работника;

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.

$З_{\text{дн}}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{дн}} = \frac{З_{\text{м}} \cdot М}{F_{\text{д}}},$$

где  $З_{\text{м}}$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$М$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года;

$F_{\text{д}}$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Таблица 24 – Расчетный годовой фонд рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
-выходные дни	104	104
-праздничные дни	14	14
Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Потери рабочего времени: - отпуск	56	56
- невыходы по болезни	–	–
Действительный годовой фонд рабочего времени	191	191

Количество месяцев работы без отпуска в течение года при отпуске в 56 дней составляет  $М = 10,4$  месяца. Тогда,

для руководителя:  $З_{\text{дн}} = \frac{43001 \cdot 10,4}{191} = 2341 \text{ рублей.}$

для инженера:  $З_{\text{дн}} = \frac{19291 \cdot 10,4}{191} = 1050 \text{ рублей}$

Основная заработная плата:

Для руководителя:  $З_{\text{осн}} = 2341 \cdot 7,4 = 17323 \text{ рублей}$

Для инженера:  $З_{\text{осн}} = 1050 \cdot 15,95 = 16747 \text{ рублей}$

Месячный должностной оклад работника рассчитывается по формуле:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}},$$

где  $Z_{тс}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от  $Z_{тс}$ );

$k_{д}$  – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5

Для руководителя:  $Z_{м} = 22052 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 43001$

Для инженера:  $Z_{м} = 9893 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 19291$

Таблица 25 – Результаты расчета основной заработной платы

Исполнители	$Z_{тс}$ , руб.	$k_{пр}$	$k_{р}$	$k_{д}$	$Z_{м}$ , руб	$Z_{дн}$ , руб.	Т раб раб. дн.	$Z_{осн}$ , руб.
Руководитель	22052	0,3	1,3	0,2	43001	2341	14,6	34178
Инженер	9893	0,3	1,3	0,2	19291	1050	30,5	32025

Таблица 26 – Заработная плата исполнителей НИР

Заработная плата	Руководитель	Магистр
Основная зарплата, руб	34178	32025
Итого по статье $C_{зн}$ , руб	66203	

### 3.4.8 Отчисления во внебюджетные фонды

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}),$$

где  $k_{внеб}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды;

На 2014 г. в соответствии с Федеральным закона от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2014 году водится пониженная ставка – 27,1%

$$Z_{внеб} = 0,271 \cdot 66203 = 17941 \text{ рублей}$$

Таблица 27 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	Сумма отчислений
-------------	--	--	------------------

Руководитель проект	34178	0,271	9262
Инженер	32025	0,271	8678
Итого			17941

### 3.4.9 Накладные расходы

Данный пункт рассчитывает затраты на приобретения оборудования, используемого в проведении работы. Специальное оборудование, используемое для работы, входит в виде амортизационных отчислений за период использования.

Материальные затраты, необходимые для данной разработки, заносятся в таблицу 28.

Таблица 28 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (Зм), руб.
1. Доступ в интернет	месяц	4	700	2800
Итого				2800

Таблица 29 – Расчет материальных затрат

Затраты на сырье	1131,4
Затраты на электроэнергию	691,83
Затраты на доступ к интернету	2800
Итого	4623,23

### 3.5 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта. Бюджет затрат приведен в таблице 30.

Таблица 30 – Затраты научно-исследовательской работы

Наименование статьи	Сумма, руб.
1. Материальные затраты НТИ	330
2. Амортизация	660
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	66203
4. Отчисления во внебюджетные фонды	17941
5. Накладные расходы	4623,23
6. Бюджет затрат НТИ	85134,23

### 3.6 Определение ресурсоэффективности исследования

Определение ресурсоэффективности происходит на основе расчета интегрального показателя ресурсоэффективности научного исследования. Данный показатель можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum_i^n a_i \cdot b_i,$$

где

$I_{pi}$  – интегральный показатель ресурсоэффективности для  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$a_i$  – весовой коэффициент  $i$ -го варианта исполнения разработки;

$b_i$  – балльная оценка  $i$ -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

$n$  – число параметров сравнения.

Таблица 31 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1
1. Производительность	0,3	5
2. Энергосбережение	0,2	4
3. Надежность	0,4	5



4. Материалоемкость	0,1	4
ИТОГО	1	

$$I_{p-исп1} = 5 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,4 + 4 \cdot 0,1 = 4,7$$

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что научно-техническое исследование будет ресурсоэффективно при первом варианте исполнения проекта, т.е. при высокой производительности и надежности.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{финр}^{исп.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}},$$

где  $I_{финр}^{исп.i}$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

$\Phi_{max}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Таблица 32 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,7
3	Интегральный показатель эффективности	0,21





Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет делать вывод о том, что вид плазмотрона электродуговой является наиболее эффективным.

Вывод:

Проведен SWOT-анализ и составлена итоговая матрица SWOT-анализа. Приведен план проекта и рассчитан бюджет проекта.

Итоговая себестоимость проекта составила 85134,23 рублей, время, необходимое для ее выполнения, составило 73 календарных дня.

Таблица 33 – Календарный план-график проведения научного исследования

№ работ	Вид работ	Исполнители	Т <sub>к</sub> , кал.дн.	Продолжительность выполнения работ											
				Март			Апрель			Май			Июнь		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	10												
2	Подбор материалов по теме	Руководитель	18		 										
3	Выбор направления исследований	Руководитель	6												
4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель	9												
5	Изучение материалов и литературы	Студент, Руководитель	2				 								
6	Расчет	Руководитель, студент	13				 								
7	Исследование опытных образцов	Руководитель, студент	5				  								
8	Сопоставление результатов расчета с паспортными данными	Руководитель, студент	3					 							
9	Анализ и обработка полученных результатов	Руководитель, студент	5					 							
10	Оценка эффективности полученных результатов	Студент	2												



– Руководитель



– Студент

## **Глава 4. Социальная ответственность**

Социальная ответственность – это объективная необходимость, которая отвечает за нарушение социальных норм. Этот раздел выражает характер взаимоотношений личности с обществом, государством, с коллективами и другими социальными группами, то есть всеми окружающими ее людьми.

В данной магистерской диссертации приведены данные по разработке состава стеклоподобной матрицы для включения РАО от переработки уранового регенерата. Работа проводилась на ПЭВМ в лаборатории АО «ВНИИНМ». Данная работа подразумевает собой выполнение следующих видов задач:

- Подбор состава матрицы (оптимальное включение РАО);
- Изучение физико-химических свойств (вязкость, гидролитическая устойчивость и др.;
- Рекомендации по технологии синтеза этих материалов;

В данном разделе планируется провести анализ факторов производственной среды и принятие решений для улучшения условий труда. Для чего будут проанализированы вредные и опасные факторы производства.

### **4.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

В Российской Федерации вопросы, относящиеся к организации и охране труда при работе за компьютером, регулируются СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы. При работе инженера-конструктора с персональным компьютером очень важную роль играет соблюдение правильного режима труда и отдыха. В противном случае у персонала отмечаются значительное напряжение зрительного аппарата с появлением жалоб на неудовлетворенность работой, головные боли, раздражительность,

нарушение сна, усталость и болезненные ощущения в глазах, в пояснице, в области шеи и руках.

#### **4.1.1 Специальные правовые нормы трудового законодательства**

Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 при работе на персональном компьютере определяются следующие требования:

1. К работе на персональном компьютере допускаются лица, прошедшие обучение безопасным методам труда, вводный инструктаж, первичный инструктаж на рабочем месте;
2. Работник обязан:
  - Выполнять только ту работу, которая определена его должностной инструкцией;
  - Содержать в чистоте рабочее место;
  - Соблюдать меры пожарной безопасности;
  - Соблюдать режим труда и отдыха в зависимости от продолжительности, вида и категории трудовой деятельности.
3. Длительность рабочей смены не более 8 ч (480 мин);
4. Установление 2 регламентированных перерывов, учитываемых при установлении нормы выработки: длительностью 20 мин через 1 – 2 ч после начала смены, длительностью 30 мин примерно через 2 ч после обеденного перерыва;
5. Обеденный перерыв длительностью не менее 40 мин примерно в середине смены. Регламентированные перерывы должны использоваться для активного отдыха и лечебно-профилактических мероприятий и процедур.

При 12 часовой рабочей смене регламентированные перерывы должны устанавливаться в первые 8 часов работы аналогично перерывам при 8-часовой рабочей смене, а в течение последних 4 часов работы, независимо от категории и вида работ, каждый час продолжительностью 15 минут.

Таблица 34 – Время регламентированных перерывов при работе на компьютере

Категория работы	Уровень нагрузки за рабочую смену при видах работ с компьютером			Суммарное время регламентированных перерывов, мин	
	Группа А, количество знаков	Группа Б, количество знаков	Группа В, часов	При 8-часовой смене	При 12-часовой смене
I	до 20 000	до 15 000	до 2,0	30	70
II	до 40 000	до 30 000	до 4,0	50	90
III	до 60 000	до 40 000	до 6,0	70	120

#### 4.1.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

Анализ условий труда в лаборатории является одной из основных задач организации рабочего места. Организация рабочего места заключается в выполнении ряда мероприятий, обеспечивающих рациональный и безопасный трудовой процесс, и эффективное использование орудий и предметов труда, что повышает производительность и способствует снижению утомляемости работающих.

Удобное и рациональное расположение органов управления позволяет исключить лишние движения. Рабочие места операторов выполняем также с учетом требований технической эстетики:

- планировка рабочего места избавляет работающих от лишних и утомительных трудовых движений, и обеспечивает удобную рабочую позу;
- рабочее место обеспечено инструментами и приспособлениями, необходимыми для работы, а также для личной безопасности; вблизи рабочего места установлены ящики или шкафы для хранения инструмента и личных вещей;

- рабочее место в соответствии с санитарными нормами освещено и провентилировано, постоянно содержится в чистоте; не захламлено, нет хаотичного хранения инструмента и материалов.

Рабочее место инженера – конструктора должно отвечать требованиям к организации и оборудованию рабочих мест с ПЭВМ для взрослых пользователей.

1. Высота рабочей поверхности стола для взрослых пользователей должна регулироваться в пределах 680 - 800 мм; при отсутствии такой возможности высота рабочей поверхности стола должна составлять 725 мм.
2. Рабочий стол должен иметь пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен - не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.
3. Конструкция рабочего стула должна обеспечивать:
  - ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм;
  - поверхность сиденья с закругленным передним краем;
  - высоту опорной поверхности спинки  $300 \pm 20$  мм, ширину - не менее 380 мм и радиус кривизны горизонтальной плоскости - 400 мм;
  - угол наклона спинки в вертикальной плоскости в пределах  $\pm 30$  градусов;
4. Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии 100 - 300 мм от края, обращенного к пользователю, или на специальной, регулируемой по высоте рабочей поверхности, отделенной от основной столешницы. [3]

Создание благоприятных условий труда и правильное оформление рабочих мест, имеет большое значение, как для облегчения труда, так и для повышения его привлекательности, положительно влияющей на производительность труда.

## 4.2 Производственная безопасность

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические. Все эти факторы могут воздействовать на сотрудника лаборатории, проводящего эксперименты. В таблице 35 представлены основные виды работ, которые могут привести к воздействию вредных и опасных факторов.

Таблица 35 – Основные элементы производственного процесса, формирующего вредные и опасные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003 – 2015)	Разработк	Нормативные документы
1. Недостаточная освещенность	+	СП 52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение [5]
2. Повышение уровня электромагнитного излучения	+	Электромагнитные поля радиочастот [3]
3. Повышенная или пониженная температура рабочей зоны	+	СанПиН 2.2.4 – 548 – 96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений [4]
4. Поражение электрическим током		ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность [7] ГОСТ 12.1.006 – 84.

5. Вероятность возникновения пожара или взрыва		Р12.1.004-85 ССБТ Пожарная безопасность [8]
--	--	---

Большая часть данной работы проводилась за персональным компьютером. Можно отметить следующие вредные факторы:

- Шум;
- Недостаточная освещенность;
- Повышение уровня электромагнитного излучения;
- Пониженная или повышенная температура рабочей зоны.

Опасные факторы, которые могут возникнуть при выполнении данной работы:

- Опасность поражения электрическим током;
- Опасность возникновения пожара;

### **4.3 Анализ выявленных вредных факторов при разработке проектируемого решения на ПЭВМ**

#### **4.3.1 Шум**

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, установками кондиционирования воздуха, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне. Шум компрессора высокочастотного генератора используемой установки не превышает 40 дБ, что так же соответствует.



#### **4.3.2 Недостаточная освещенность**

Среди технических требований к автоматизированным рабочим местам оператора особенно важным является требование к освещенности, которая значительно влияет на эффективность трудового процесса. Недостаточная освещенность способствует возрастанию нагрузки на органы зрения и приводит к утомляемости организма. Поэтому необходимо обеспечить оптимальное сочетание общего и местного освещения [5].

Естественное освещение должно удовлетворять СП 52.13330.2011 [5]. Нормы естественного освещения установлены с учетом обязательной регулярной очистки стекол световых проемов не реже двух раз в год (для помещений с незначительным выделением пыли, дыма и копоти). В данной лаборатории производятся работы средней точности IV (минимальная величина различия составляет от 0.5 до 1 мм). Следовательно, согласно СП 52.13330.2011 необходимо создать искусственное освещение при системе общего освещения не ниже 200 лк, при системе комбинированного освещения не ниже 400 лк в соответствии с разрядом зрительной работы.

Необходимо предусмотреть на окнах солнцезащитные устройства, например, жалюзи, предотвращающие проникновение прямых солнечных лучей, которые создают на рабочих местах резкие тени.

#### **4.3.3 Повышенная или пониженная температура рабочей зоны**

Микроклимат производственных помещений – это климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха, а также температуры окружающих поверхностей. Оптимальные микроклиматические условия обеспечивают общее и локальное ощущение теплого комфорта в течение 8-часовой рабочей смены, не вызывают отклонений в состоянии здоровья и создают предпосылки для высокой работоспособности.

Нормы учитывают:

- Время года – холодный и переходный (+10 °С и ниже), теплый (+10 °С и выше) периоды;
- Категорию работ – легкая, средней тяжести и тяжелая;
- Характеристику помещения по тепловому облучению.

Отклонения микроклимата от нормы, могут вызвать:

- Повреждения или нарушения состояния здоровья;
- Общие и локальные ощущения теплового дискомфорта;
- Напряжение механизмов терморегуляции;
- Ухудшению самочувствия и понижению работоспособности

Для предотвращения неблагоприятного воздействия микроклимата на рабочем месте должны быть предусмотрены защитные мероприятия:

- Установка систем местного кондиционирования воздуха;
- Оборудование комнат отдыха, в которых обеспечены оптимальные параметры микроклимата;
- Регламентация рабочего времени.

#### **4.3.4 Повышенный уровень электромагнитного излучения**

Повышенный уровень электромагнитных излучений, и его оценка проводится при выполнении работ любым электрическим оборудованием.

Источниками электромагнитных излучений на автоматизированном рабочем месте оператора являются компьютеры, щиты управления, панели сигнализации. В данной работе обработка полученных данных проводилась при помощи компьютера.

При длительном воздействии электромагнитных полей (ЭМП) возможны появления чувства тяжести и головная боль в височной и затылочной областях, ухудшение памяти, повышенная утомляемость, раздражительность, расстройства сна. Расстройства в состоянии здоровья работающих, обусловленные функциональными нарушениями в деятельности нервной и сердечно-сосудистой системы [6].

Обязательным требованием к помещениям, где размещены рабочие места с персональными компьютерами, является оборудование помещений защитным заземлением. В этих помещениях следует проводить ежедневную влажную уборку и после каждого часа работы на ЭВМ необходимо проводить систематическое проветривание помещения.

Предельно допустимый уровень напряженности действующего ЭП равен 25 кВ/м. Пребывание в ЭП напряженностью более 25 кВ/м без средств защиты не допускается.

Мероприятия по снижению влияния ЭМП на организм человека:

- Соблюдение безопасных расстояний от электросетей;
- Заземление электрооборудования, приборов;
- Использование оборудования с меньшими уровнями энергопотребления.

Средства коллективной защиты от ЭМП включают в себя:

- Оградительные устройства;
- Защитные покрытия;
- Герметизирующие устройства;
- Знаки безопасности.

#### **4.4 Анализ выявленных опасных факторов при разработке проектируемого решения**

##### **4.4.1 Поражение электрическим током**

Несоблюдение правил эксплуатации электрооборудования, кабелей связи, компьютеров может привести к возможности поражения электрическим током.

Существует опасность электропоражения в следующих случаях:

- при непосредственном прикосновении к токоведущим частям во время ремонта электрических приборов;
- при прикосновении к нетокующим частям, оказавшимся под напряжением (в случае нарушения изоляции);

- при прикосновении с полом, стенами, оказавшимися под напряжением;
- при коротком замыкании.

Мероприятия по обеспечению электробезопасности электроустановок:

- отключение напряжения с токоведущих частей, на которых или вблизи которых будет проводиться работа, и принятие мер по обеспечению невозможности подачи напряжения к месту работы;
- вывешивание плакатов, указывающих место работы;
- заземление корпусов всех установок через нулевой провод;
- покрытие металлических поверхностей инструментов надежной изоляцией;
- недоступность токоведущих частей аппаратуры (заклучение в корпус токоведущих и электропоражающих частей).

Работа с использованием электрического оборудования может быть безопасна, если все работающие соблюдают правила технической эксплуатации и техники безопасности. Безопасность электрических установок достигается применением следующих способов индивидуальной и коллективной защиты:

- Заземление, электрическое соединение с заземляющим устройством металлических частей;
- Защитное отключение, обеспечивающее автоматическое отключение всех фаз аварийного участка с момента возникновения замыкания или ухудшения изоляции;
- Изоляция частей, находящихся под напряжением в местах, где может произойти непосредственный контакт с человеком. Изоляция частей является наиболее распространенной мерой электробезопасности, однако за изоляцией нужно постоянно следить и поддерживать ее в исправном состоянии;
- Применение средств коллективной защиты – заземление установки [7].

Самый распространенный способ защиты от поражения током при эксплуатации измерительных приборов и устройств - защитное заземление, которое предназначено для превращения «замыкания электричества на

корпус» в «замыкание тока на землю» для уменьшения напряжения прикосновения и напряжения шага до безопасных величин (выравнивание потенциала).

Чтобы исключить опасность поражения необходимо соблюдать следующие правила электробезопасности:

- перед включением прибора в сеть должна быть визуально проверена его электропроводка на отсутствие возможных видимых нарушений изоляции, а также на отсутствие замыкания токопроводящих частей на корпус;

- при появлении признаков замыкания необходимо немедленно отключить от электрической сети устройство и устранить неисправность;

запрещается включать и выключать устройство при помощи штепсельной вилки. Штепсельную вилку включать и выключать из розетки можно только при выключенном устройстве [7].

#### **4.4.2 Опасность возникновения пожара**

Эксплуатация компьютерной техники сопряжена с опасностью в виде различного рода возгораний, поэтому пожарная безопасность при работе с компьютером очень важна.

Пожарная безопасность при работе на автоматизированном рабочем месте оператора предусматривает осторожность при обслуживающих, ремонтных и профилактических работах, так как во время таких работ использование различных смазочных материалов, легковоспламеняющихся жидкостей, прокладок, временных электропроводок крайне опасно, как и проведение пайки и чистки отдельных узлов и деталей. Избежать дополнительной пожарной опасности поможет соблюдение соответствующих мер пожарной профилактики. Прокладка всех видов кабелей в металлических газонаполненных трубах – отличный вариант для предотвращения возгорания. [8].

Для быстрой локализации очагов возгорания служат ручные огнетушители, которые широко применяются на подстанциях. Типы

огнетушителей: ГОСТ 12.4.009 – 75, согласно МЮ РФ 27.06.2003г., № 4838, устанавливаются в количестве [8]:

- 1 огнетушитель порошковый ОП – 10,
- 2 огнетушитель порошковый ОП – 20;
- 2 углекислотно – бромэтиловый огнетушитель ОУБ – 7.

Мероприятия по пожарной профилактике:

Организационные мероприятия включают в себя противопожарный инструктаж рабочих и служащих, издание приказов по пожарной безопасности и т.д.;

Соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании помещений, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения и правильное размещение оборудования;

Мероприятия режимного характера: запрещение курения в неустановленных местах, производства огневых работ в помещении;

Технологически эксплуатационные: современные профилактические осмотры и испытания оборудования.

Разработка проектируемого решения проводилась на персональном компьютере. При эксплуатации персонального компьютера к возможным ЧС можно отнести вероятность возникновения пожара или взрыва.

Возникновение пожара в кабинете может быть обусловлено следующими факторами: в современных ПК очень высокая плотность размещения электронных схем. При протекании по ним электрического тока выделяется значительное количество тепла, что может привести к повышению температуры отдельных узлов до 100 °С. При этом возможно оплавление изоляции соединительных проводов, их оголение, как следствие - короткое замыкание, сопровождаемое искрением.

Следовательно, для целей обеспечения пожарной безопасности эксплуатация ПК связана с необходимостью проведения обслуживающих, ремонтных и профилактических работ. При этом используются различные смазочные материалы, легковоспламеняющиеся жидкости, прокладывают

временные электропроводки, ведут пайку и чистку отдельных узлов и деталей. Также всегда есть вероятность дополнительной пожарной опасности, которая требует соответствующих мер пожарной профилактики.

Пожарная профилактика – комплекс организационных и технических мероприятий, направленных на обеспечение безопасности людей, на предотвращение пожара, ограничение его распространения, а также на создание условий для успешного тушения пожара. Успех борьбы с пожаром во многом зависит от его своевременного обнаружения и быстрого принятия мер по его ограничению и ликвидации.

В случае аварийной ситуации, а также обнаружении какой-либо неисправности, создающей угрозу оператору, необходимо остановить проведение работы. Руководитель должен быть извещен о прекращении работы в связи с аварийным состоянием установки. Запрещается запускать установку до устранения всех неисправностей. В случае возгорания или взрыва необходимо отключить подачу электропитания, вызвать пожарную охрану и действовать согласно плану ликвидации аварий.

Для тушения пожаров используются воздушно-механическая пена, углекислый газ, а также галогидрированные углеводороды. Так как основная опасность – неисправность электропроводки, то при пожаре необходимо немедленно обесточить электросеть в помещении. Главный рубильник должен находиться в легкодоступном месте. До момента выключения рубильника, очаг пожара можно тушить сухим песком или углекислотными огнетушителями. Одновременно с этим необходимо сбить пламя, охватившее горючие предметы, расположенные вблизи проводников.

Водой и химическими пенными огнетушителями горящую электропроводку следует тушить только тогда, когда она будет обесточена.

При возникновении пожара обязанности по его устранению должны быть четко распределены между работниками лаборатории.

По результатам выполненного задания раздела «Социальная ответственность», был выполнен следующий объем работ:

Были рассмотрены правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности, где были установлены нормы охраны труда для данного вида работы;

Был проведен анализ вредных и опасных факторов на рабочем месте;



## Выводы

1 Рассмотрены существующие методы обращения с жидкими радиоактивными отходами и обоснован выбор боросиликатных матриц, пригодных для иммобилизации радиоактивных продуктов, содержащихся в рафинате от экстракционной переработки урана.

2 Проведён подбор состава боросиликатных матрицы и выбор флюсующих агентов (бентонит и борсодержащий раствор на основе метабората натрия и NaOH), позволяющих использовать при синтезе боросиликатных стекол метод жидкого флюсования.

3 Определены физико-химических свойства боросиликатных матриц для иммобилизации содержащихся в рафинате радиоактивных элементов:

- вязкость расплавов составляет 60 дПа·с, что исключает затруднения перемещения расплава стекломассы из плавителя в приемный контейнер

- механической прочностью на сжатие находится в диапазоне 40 ÷ 50 МПа и превосходит нормированные значения для остеклованных ВАО (не менее 10 МПа)

- однородность синтезированного стеклоблока оценивалась микрорентгеноспектральными и рентгенофлюоресцентными методами и показала равномерность распределения компонентов по всему объему

- скорость выщелачивания Na и U в установившемся режиме на 28 сутки контакта с водой составляют величины менее  $1,0 \cdot 10^{-6}$  и  $1,0 \cdot 10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup>·сут) соответственно, что соответствует нормированным критериям качества стеклоподобных матричных материалов, содержащих РАО

4 Разработаны рекомендации по технологии синтеза боросиликатных матриц, пригодных для иммобилизации радиоактивных элементов, содержащихся в рафинате от экстракционной переработки урана:

- для получения стеклоблока с содержанием 10 мас. % содержащихся в рафинате примесей необходимая степень упаривания составляет величину 100,

- рабочий диапазон температур составляет 1150 – 1200 °С, по удельной активности получаемое боросиликатное стекло классифицируется как РАО 2-го класса и подлежит глубинному подземному захоронению.

- приповерхностное захоронение и получение стеклоблока 3-го класса возможно с доочисткой рафината от трансурановых элементов в 3-10 раз, от урана в 2-10 раз, а также выдержкой остеклованных РАО перед захоронением в течение 15-20 лет.

## **Заключение**

Технологии отверждения РАО должны обеспечить высокий уровень надежности иммобилизации радиоактивных отходов в стабильных и компактных твердых материалах, и изоляции их от окружающей среды в течение длительного периода времени.

Синтезированные композиции, полученные при иммобилизации жидких радиоактивных отходов путем включения в боросиликатную матрицу технологичны, имеют высокую химическую стойкость и механическую прочность, устойчивы к термическому и радиационному воздействию, сохраняют достаточную стабильность свойств во время контролируемого хранения и захоронения.

Результаты работы могут быть использованы в области обращения с ЖРО.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 183с.
- 2 Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. М.: Стройиздат, 1970. 512 с.
- 3 Разработка и обоснование отдельных процессов и аппаратов обращения с радиоактивными отходами ПЯТЦ комбинированной и гидрометаллургической переработки СНУП ОЯТ. Отчет о НИР: АО «ВНИИНМ»; рук. Сунцов Д.Ю.; испол.: Мусатов Н.Д., Смелова Т.В. [и др]. – М., 2017. инв. 12403.
- 4 Отработка процесса жидкостного флюсования исходных растворов ВАО. Отчет о НИР: АО «ВНИИНМ»; рук. Мусатов Н.Д.; испол.: Сунцов Д.Ю., Смелова Т.В. и др. – М., 2012. инв. 11897
- 5 А.А. Аппен. Химия стекла. Из-во Химия Ленинградское отделение.1974. с.124-129.
- 6 ГОСТ 26798.1-96. Цементы тампонажные. Методы испытаний. М, 1998, 22 с.
- 7 ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. ИПК Издательство стандартов, 2003, 11 с.
- 8 ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. Стандартиформ, 2006, 8 с.
- 9 ГОСТ Р 50926-96. Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. ИПК Издательство стандартов, 1996, 8 с.
- 10 НП-019-15. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности.
- 11 Соловьев А.Н., Росин А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей, Наука, Новосибирск, 1979. С. 114-124.
- 12 Изменения в федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких

радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15). Ядерная и радиационная безопасность. № 3 (81) – 2016.

13 Исследование теплофизических характеристик и физико-химических свойств силикатных материалов для отверждения ВАО. Отчет АО «ВНИИНМ»; рук. Крылова Н.В.; испол.: Власов В.И., Крюков И.И., Смелова Т.В. и др. – М., 1988, инв. 6430

14 Некоторые вопросы, связанные с хранением и захоронением отвержденных радиоактивных отходов. Отчет АО «ВНИИНМ»; рук. Крылова Н.В.; испол.: Крюков И.И., Юзвикова М.А. – М., 1988, инв. 6478

15 Разработка требований к качеству отвержденных ВАО. Отчет АО «ВНИИНМ»; рук. Крылова Н.В.; испол.: Крюков И.И., Захарова К.П. – М., 1992, инв. 7912

16 Ожован М.И., Полуэктов П.П. Применение стекол при иммобилизации радиоактивных отходов, Безопасность Окружающей Среды. Обращение с ОЯТ, № 1, 2010:

17 Петров Ю.Б. Индукционная плавка окислов. М.: Наука, 1983. 188 с.

18 Design and Operation of 'high Level Waste Vitrification and Storage Facilities/ Techn. Rep. Ser. No.339. Vienna: IAEA, 1992. 96 с.

19 Scientific Basis for Nuclear Waste Management I-XXI. Materials Research Society Symposia Series. Boston: MRS. 1979-1998.

20 Waste Management Symposia. Tucson, AZ, 1974-1998.

## Приложение I

«Development of the composition of the glass matrix for the inclusion of  
radioactive waste from the processing of uranium regenerate»

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0AM71	Шикерун К.Т.		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОЯТЦ	Дорофеева Л.И.	к.ф.-м.н.		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков ИЯТШ-2

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
	Шайкина О.И.			

## **Introduction**

The International Atomic Energy Agency is giving continuous attention to the collection, analysis and exchange of information on issues of back-end of the nuclear fuel cycle, an important part of the nuclear fuel cycle. Reprocessing of spent fuel arising from nuclear power production is one of the strategies for the back end of the fuel cycle. As a major fraction of spent fuel is made up of uranium, chemical reprocessing of spent fuel would leave behind large quantities of separated uranium which is designated as reprocessed uranium (RepU). Reprocessing of spent fuel could form a crucial part of future fuel cycle methodologies, which currently aim to separate and recover plutonium and minor actinides. The use of reprocessed uranium (RepU) and plutonium reduces the overall environmental impact of the entire fuel cycle. Environmental considerations will be important in determining the future growth of nuclear energy. It should be emphasized that the recycling of fissile materials not only reduces the toxicity and volumes of waste from the back end of the fuel cycle; it also reduces requirements for fresh milling and mill tailings. In comparison, the method of direct disposal of spent fuel premeditates creation of larger capacity repositories for permanent disposal. The issue of recycle and reuse of valuable material is important for the nuclear fuel cycle in the context of sustainable growth of the nuclear energy.

Reprocessed uranium has a potential value for recycling either directly or after appropriate treatment. This report analyses the existing options, approaches and developments in the management of reprocessed uranium. It encompasses the technical issues involved in managing reprocessed uranium such as RepU arisings, storage, chemical conversion, re- enrichment, fuel fabrication, transport, reactor irradiation, subsequent reprocessing and disposal options.

Reprocessing has long been considered as an important sensitive issue due to the proliferation potential, political and societal implications associated with it. There is considerable experience in the civil reprocessing of irradiated fuel on an industrial scale in several countries. As of the beginning of 2003, spent fuel totaling

almost 255 000 tones of heavy metal (HM) have been discharged from power reactors. About 171 000 tones HM remain in storage as spent nuclear fuel, while the remainder has been reprocessed. In several countries (such as France, India, Japan, Russian Federation, etc.) spent fuel has been viewed as a national energy resource. Some countries hold reprocessed uranium as the result of their commercial reprocessing service contracts for reprocessing of spent fuel with others. In some of these countries, the use of recycled materials is already taking place.

The nuclear industry has in place facilities to recycle reprocessed uranium on an industrial scale. A significant operating experience is continuously accumulated by the industry in each step of RepU recycling. Appropriate actions have been carried out to properly and safely operate the RepU management facilities and plants. Its purification and conditioning for storage, re-enrichment and/or direct utilization are now routine operations. Activities range from the small-scale reprocessing of fuel from research or experimental reactors to large- scale, industrial plants offering an international service for standard oxide fuel from LWRs, WWERs, PHWRs, AGRs and GCRs.

The isotopic composition of RepU is dependent on the initial  $^{235}\text{U}$  content in the fresh fuel (prior to irradiation), irradiation history in reactor (including burnup) as well as cooling and storage periods of spent fuel. Most of the isotopic composition data presented in this Chapter are based on computational results considering necessary parameters and factors.

The levels of chemical impurities in the uranium product are influenced by the fuel cladding and any deliberate fuel doping (e.g. Gadolinium), but are primarily dependent on the efficiency of separation and purification in the reprocessing facilities and product finishing facilities.

## 1 Isotopic composition of RepU

Although reprocessing by itself, does not alter the ratio or quantity of U isotopes from that present in the irradiated fuel, radioactive decay does have a time dependent effect.

Commercial-scale reprocessing using either continuous processes or large batch processes may however result in significant mixing between batches of uranium derived from dissolved fuels of quite different fuel irradiation histories. This potential mixing of the reprocessed uranium arising from adjacent reprocessing campaigns may adjust the ratio of uranium isotopes. In addition, some reprocessing practices incorporate the addition of a uranium nitrate solution in the four valent state ( $U^{4+}$ ) up to 5% wt of the process batch to adjust the plutonium valency state to assist separation of Pu from U. The isotopic composition of this  $U^{4+}$  (typically natural uranium) therefore affects the isotopic composition of the RepU product.

Since the isotopes  $^{232}U$ ,  $^{233}U$ ,  $^{236}U$  and  $^{237}U$  are not present in natural uranium they are therefore considered as the signature for the RepU.

The amounts of these U isotopes present in RepU depend on a number of factors like the type of fuel used for different reactors, e.g. Advanced Gas-Cooled Reactor (AGR), Pressurized Water Reactor (PWR), Pressurized Heavy Water Reactor (PHWR) and Boiling Water Reactor (BWR), the degree of initial  $^{235}U$  enrichment, level of burnup at the time of the fuel discharge from the reactor, origin of the fuel (natural, enriched or RepU) and aging periods of spent fuel in cooling water ponds. Almost all irradiated fuels are typically aged (cooled) for five years in specially engineered ponds in order to ensure that the highly active fission products (with short half-lives) have decayed sufficiently so as to permit the fuel for reprocessing without any issues concerning radiological safety. However, for various reasons this cooling period is extended to 10–15 years or even longer.



The most promising method of handling medium and highly radioactive waste is currently considered to be curing to produce glass, glass-crystalline or crystalline (ceramic) compositions, temporary controlled storage of solidified waste on the surface in special repositories followed by multi-barrier disposal in geological formations.

Modern research in the field of waste management medium and high level of activity can be divided into the following areas:

- research and selection of matrices with the necessary chemical and physical properties for immobilization of radioactive and toxic components of various types of HLW;
- the choice of technology and equipment for the synthesis of materials with specified characteristics;
- selection of places and conditions for intermediate controlled storage of solidified compositions and disposal in geological formations.

RW curing technologies should ensure a high level of reliability of immobilization of radioactive waste in stable and compact solid materials, and their isolation from the environment for a long period of time. Currently, the radiochemical industry uses the vitrification method, in which phosphate and borosilicate glasses are used to localize the components of SAO and HLW. The synthesized compositions are technological, have high chemical resistance and mechanical strength, are resistant to thermal and radiation effects, retain sufficient stability of properties during controlled storage and disposal.

## **2 Application of glass for immobilization of radioactive waste**

Glass's strength, coupled with its ability to trap almost all radionuclides, simplicity of technology and high coefficient of waste volume reduction, creates the large potential of vitrification as the process of choice for immobilization of radioactive waste. Understandably, this method is being considered in the United States, South Korea, Switzerland, Russia, and Ukraine as an alternative to cementation even for low-level radwaste, which may provide a solution to the problem of waste accumulated as a result of past operations.

Glass is the solid form of amorphous substances. Glasses are both stable and durable. They possess high resistance to corrosion in an aqueous medium: natural silicate glasses from the ocean beds have only corroded a tenth of a millimeter over one million years. Glasses are also weakly susceptible to the impact of radiation and have a low sensitivity to changes in the chemical composition of the immobilized materials.

Glass traps within it almost all elements of the periodic table, including not only those that are highly soluble, but also low-solubility elements such as Ag, Au, Br, Hg, I, N, Pd, Pt, Rh, Ru, entrapping them as dispersed phase, small crystals or amorphous particles surrounded by the glass matrix.

In addition, vitrification of waste reduces its volume by a factor of three to five, consequently saving expensive storage space. Lest we forget, even the simplest near-surface storage of low and medium-level short-lived radwaste, for example, in France, costs €2,200 per cubic meter.

### **3 Glasses for radwaste vitrification**

For immobilization of radioactive waste, two types of glass are mainly used: borosilicate and phosphate (see table 1). The exact composition of glass varies between countries and is determined primarily by differences in the composition of waste. For example, in Britain, where low-enrichment uranium fuel enclosed in Magnox low-oxidation magnesium alloy is used, large amounts of magnesium oxide are present in the waste.

The resulting radwaste-containing glasses, both borosilicate and phosphate, display exceptional strength (see table 2). One of the most important parameters that characterize reliability of radionuclide immobilization is normalized leaching rate, NR. It is measured in units of weight (grams) from a unit of glass area ( $\text{cm}^2$ ) over a unit of time (day), i.e.  $\text{g}/\text{cm}^2 \text{ day}$ . NR for waste-containing glass is very small, while the actual leaching rate is even smaller, as it is determined as the product of multiplication of normalized rate by relative concentration of radionuclides in glass, which is orders of magnitude less than unity. There are international requirements that apply to NR measurement; most often, the IAEA standard ISO 6961 is used.

## 4 Vitrification process

Today, two key processes of glass-melting are most common: one with pre-melting calcination and the other without it; they are conventionally known as two-stage and single-stage processes. The two-stage process is used in France and Great Britain, the single-stage in the United States, Russia, Germany, Japan, India, and South Korea.

The vitrification process (see figure) starts with evaporation of water from the waste, after which the evaporation concentrate is calcinated (in the two-stage process) or directly sent for mixing with glass-forming additives. In the two-stage process, additives in the form of granulated glass or frit are used, while the single-stage process uses sand, clay, boron-containing natural datolite and other materials that enhance the melting process and improve the qualities of the final product.

The mixture of radioactive waste and glass-forming additives is then delivered to a special furnace for radioactive glass-melting: a large bath or induction oven.

Smelters used for making radioactive glass are normally remotely controlled and have relatively low production capacity. Vitrification requires high temperatures: about 1050- 1150°C. The process needs electrical heating, which is provided either by conducting electrical current through the molten glass (direct Joule heating), or inducing high frequency currents by an external inductor. The United States and Germany use direct-heating smelters. In Russia, for production of phosphate glasses, electrical ovens are used where heating is achieved by running direct industrial-frequency current through the molten glass. Since 1987, over 8,000 tones of phosphate glass have been produced, activity totaling about 1 billion Ci.

Currently, the 'cold crucible' smelter is considered to be the most promising method for vitrification of operational waste from nuclear power plants. It has a longer life than other smelters, higher specific capacity and can achieve higher temperatures. The walls of the crucible, made of metallic tubes, are water-cooled

and kept cold throughout the melting process, so that the smelt is kept by the cooler layers of glass near the crucible walls.

The 'cold crucible' installations are currently in use in Russia in a single-stage process utilizing borosilicate glasses at Radon Moscow for vitrification of medium-level waste, as well as in France in a two-stage process putting out composite glass materials for immobilization of uranium-molybdenum HLW obtained from spent fuel re-processing. It should be noted that the first trial installation for vitrification of this type of waste was commissioned in Russia in 1999.

The melting process usually consumes several hours of time. The final product, as a rule, is a glass-like matrix with some inclusions of high-melting compounds or other insoluble components, micro-liquidation releases, as well as gas bubbles.

The smelt is then poured into metallic casks – canisters, whose dimensions vary between countries. Canisters are most commonly made of stainless steel; these are designed to remain corrosion-resistant for thousands of years.

## 5 Final isolation

Vitrified waste should be disposed of in special storage facilities depending on the class of radwaste. For high-level waste from nuclear fuel re-processing, geological repositories 500 or more meters deep are acceptable. Such installations only exist in the United States and Germany, but even they are not designed to accommodate HLW. Therefore, vitrified waste is stored in surface facilities until deep geological repositories for HLW are created. Many countries intend to build such installations, with the project closest to commissioning being Yucca Mountain in the United States.

The IAEA's recommendation for vitrified low and medium-level waste is to be disposed of in near- surface storage facilities. Glass is the ideal material, which due to its high resistance to corrosion produces practically no contamination of ground water with chemical or radioactive toxicants. The small amounts of cations that are leached by ground water cannot cause any contamination of the water. This effect was confirmed by long-term experiments, observations of vitrified radioactive waste in a natural environment.

As glass is expected to keep radionuclides entrapped during hundreds to millions of years, much attention is being paid to the development of models of corrosion of glass and tests of vitrified waste in natural conditions. Glass's ability to keep radionuclides trapped was used by American specialists for the development of the radioactive waste immobilization technology for Hanford site in the state Washington. It has been proven that after thousands of years, vitrification will still prevent contamination of surface waters with  $^{99}\text{Tc}$ , which served as basis for the decision to accommodate some 160-200 m<sup>3</sup> of vitrified low-level waste on the site.

So far, the most impressive successes have been reached by joint teams of experts from the United States, United Kingdom, Russia, Belgium, and France. For example, during the implementation of a long-term programme of field tests carried

out on the site of SUE SIA Radon Moscow it was established that even if 190 kg of radioactive glasses are placed in a simple trench, only 20 kBq of radionuclides would leach into ground water over 300 years, meaning an amount of radioactivity close to that of a human body. Field tests of vitrified waste performed in Russia have helped United States specialists validate their computer models of radwaste behavior.